

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный педагогический университет»
Институт математики, информатики и информационных технологий
Кафедра высшей математики

**Построение корреляционной модели и
статистический анализ данных по термодинамическим
свойствам благородных металлов группы платины**

Выпускная квалификационная работа

Квалификационная работа

допущена к защите

Зав. кафедрой

«_____» _____ 2017 г.

подпись

Руководитель ОПОП

подпись

Исполнитель:

Кудрин Д. Ю.

Обучающийся группы Б-42

подпись

Научный руководитель:

Бодряков В. Ю.

Заведующий кафедрой высшей
математики

подпись

Оглавление

Введение	3
Глава 1 Основные понятия и методы статистической обработки информации. Описание объектов исследования (Литературный обзор).....	9
1.1 Математические и компьютерные методы обработки и анализа статистических данных.....	9
1.2 Физические свойства и использование металлов группы платины	25
Глава 2 Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам металлов группы платины (На примере платины, палладия и родия)	28
2.1 Первичная обработка статистических данных	28
2.2 Корреляционный и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам металлов группы платина: Pt.	35
2.3 Корреляционный и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам металлов группы платина: Pd и Rh.....	45
Заключение	58
Библиографический список.....	60
Приложение 1	68
Приложение 2	72
Приложение 3	75
Приложение 4	76
Приложение 5	79
Приложение 6	82
Приложение 7	83
Приложение 8	86
Приложение 9	90

Введение

В 21 веке, веке информационных технологий, очень широко используется такая наука, как статистика, изучающая сбор, анализ и обработку статистических данных. Основу статистики должны знать все, так как постоянно возникает необходимость собирать и систематизировать статистические данные, а также анализировать и делать выводы. В жизни подобные знания могут пригодиться не раз, причем в самых разнообразных видах человеческой деятельности.

Опорой статистики являются математические законы теории вероятности и математической статистики. Под статистическими данными понимаются явления, повторяющиеся в пространстве и времени и отражающие некую статистическую закономерность любого происхождения. Статистические данные используются непременно во всех сферах жизни, аналогично статистическим методам, которые обеспечивают сбор необходимых данных. Заметим, что зачастую статистику сводят только к обработке экспериментальных данных, не обращая внимания на этап их получения. Тем не менее, статистические познания необходимы уже во время планирования эксперимента, чтобы полученные в ходе него показатели могли дать исследователю достоверную информацию. Поэтому, можно сказать, что статистический анализ результатов эксперимента начинается еще до начала исследования. [63, 59, 65]

Исходя из вышесказанного, можно утверждать об **актуальности** обучения экспертов, для работы в таких разделах статистики как поиск, обработка и анализ данных. Такая работа, по поиску, обработке и анализу данных, будет эффективной и действенной только в том случае, если эксперт указанного профиля может на должном уровне понять предметную сторону статистических данных для анализа. Как правило, данные всегда предметны и специфичны для порождающего их источника. Можно сказать, что

наиболее эффективным образованием, для работы такого рода, является стык математики, информатики и ИКТ. Под указанный критерий идеально подходит такое направление подготовки как «01.03.02 – Прикладная математика и информатика» реализуемое в Институте математики, информатики и информационных технологий (ИМИиИТ) ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет» (УрГПУ).

Согласно профильному ФГОС ВО бакалавр по направлению подготовки «01.03.02 – Прикладная математика и информатика» должен решать следующие профессиональные задачи в соответствии с видами профессиональной деятельности:

1. Проектная и производственно-технологическая деятельность:

- исследование математических методов моделирования информационных и имитационных моделей по тематике выполняемых научно-исследовательских прикладных задач или опытно-конструкторских работ;
- исследование автоматизированных систем и средств обработки информации, средств администрирования и методов управления безопасностью компьютерных сетей;
- изучение элементов проектирования сверхбольших интегральных схем, моделирование и разработка математического обеспечения оптических или квантовых элементов для компьютеров нового поколения;
- разработка программного и информационного обеспечения компьютерных сетей, автоматизированных систем вычислительных комплексов, сервисов, операционных систем и распределенных баз данных;
- разработка и исследование алгоритмов, вычислительных моделей и моделей данных для реализации элементов новых (или известных) сервисов систем информационных технологий;

- разработка архитектуры, алгоритмических и программных решений системного и прикладного программного обеспечения;
- изучение языков программирования, алгоритмов, библиотек и пакетов программ, продуктов системного и прикладного программного обеспечения;
- изучение и разработка систем цифровой обработки изображений, средств компьютерной графики, мультимедиа и автоматизированного проектирования;
- развитие и использование инструментальных средств, автоматизированных систем в научной и практической деятельности;

2. Научная и научно-исследовательская деятельность:

- изучение новых научных результатов, научной литературы или научно-исследовательских проектов в соответствии с профилем объекта профессиональной деятельности;
- применение наукоемких технологий и пакетов программ для решения прикладных задач в области физики, химии, биологии, экономики, медицины, экологии и др.;
- изучение информационных систем методами математического прогнозирования и системного анализа;
- изучение больших систем современными методами высокопроизводительных вычислительных технологий, применение современных супер – компьютеров в проводимых исследованиях;
- исследование и разработка математических моделей, алгоритмов, методов, программного обеспечения, инструментальных средств по тематике проводимых научно-исследовательских проектов. [63]

Как видно из списка профессиональных задач выпускника по направлению подготовки «01.03.02 - Прикладная математика и информатика», значимую роль играют знания в области анализа данных, поэтому данная работа носит прикладной характер, поскольку отвечает

требованиям ФГОС.

Федеральный государственный стандарт высшего профессионального образования (ФГОС ВО) по направлению «01.03.02 – Прикладная математика и информатика» регламентирует в пп. 5.1, 5.2 общепрофессиональные и профессиональные компетенции, которыми должен обладать выпускник. В том числе компетенции, формирующиеся при написании данной выпускной квалификационной работы:

- способность демонстрации общенаучных базовых знаний естественных наук, математики и информатики, понимание основных фактов, концепций, принципов теорий, связанных с прикладной математикой и информатикой (ОПК - 1);
- способность приобретать новые научные и профессиональные знания, используя современные образовательные и информационные технологии (ОПК-2);
- способность понимать и применять в исследовательской и прикладной деятельности современный математический аппарат (ПК-2);
- способность критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости вид и характер своей профессиональной деятельности (ПК-3).
- способность в составе научно-исследовательского и производственного коллектива решать задачи профессиональной деятельности (ПК-4).

Целью выпускной квалификационной работы является формирование и развитие указанных и других общепрофессиональных и профессиональных компетенций.

Объектом данного исследования является методика прикладного интеллектуального анализа, а именно, поиска, обработки, анализа и интерпретации статистических данных по термодинамическим свойствам твердых тел.

Предметом исследования является методика статистической обработки данных по термодинамическим свойствам металлов группы платина (Pt, Pd, Rh).

В выпускной квалификационной работе (ВКР) широко используются такие методы статистического исследования как: анализ первичных данных (обработка первичной информации по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения), корреляционный анализ (установление зависимости между теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения), кусочно-линейная аппроксимация (характер этой зависимости), усреднение данных, построение линии тренда и др.

В процессе написания ВКР был проведен анализ собранных первичных данных по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения металлов группы платина (Pt, Pd, Rh), установлена корреляционная зависимость между этими величинами, а так же описан характер этой зависимости.

Для достижения цели ВКР решались следующие задачи:

1. Освоение математических инструментов для обработки и анализа статистических данных.
2. Освоение компьютерных средств для поиска, обработки и анализа статистических данных (пакеты MS Word, MS Excel, GetData GraphDigitizer).
3. Освоение математической модели исследуемого явления, порождающего статистические данные для анализа (термодинамическая модель формирования теплоемкости и коэффициента теплового расширения твердого тела).
4. Оценка практической значимости исследуемых свойств для создания новых материалов и устройств.
5. Поиск и предварительный анализ первичных данных исследований (температурные зависимости теплоемкости и коэффициента теплового

расширения Pt, Pd, Rh). Фиксация результатов поиска в файлах MSWord и MS Excel.

6. Углубленный статистический анализ первичных данных (построение усредняющего тренда, сглаживание, корреляционный анализ, прогнозирование).
7. Построение «Би-линейной» модели для корреляционной зависимости КОТР и теплоёмкости.
8. Формирование содержательных выводов по результатам обработки и анализа данных.

Гипотеза исследования: вплоть до температуры плавления тел, в твердом состоянии, существует корреляционная зависимость между теплоемкостью $C(T)$ и объемным коэффициентом теплового расширения $\alpha_v(T)$, в том числе исследуемых в данной работе металлов группы платины. Причем, эта корреляционная зависимость $\alpha(C)$ «би-линейна» с изломом вверх, приходящемся на температуру, порядка температуры Дебая θ и при достижении теплоемкостью своего классического предела Дюлонга и Пти. Основанием для выдвижения гипотезы являются предшествующие исследования руководителя, и совместные с руководителем публикации автора настоящей выпускной квалификационной работы [11 – 14, 31 – 43, 54, 68].

Глава 1 Основные понятия и методы статистической обработки информации. Описание объектов исследования (Литературный обзор)

1.1 Математические и компьютерные методы обработки и анализа статистических данных

Математическая статистика – раздел математики, изучающий математические методы обработки, сбора, систематизации и обработки результатов статистических данных.

Статистическими данными называется информация об объектах, в какой - либо достаточно обширной совокупности, обладающий теми или иными признаками.

Анализ документов – один из широко применяемых и эффективных методов сбора и анализа первичной информации. В них содержится информация о процессах и результатах различных исследований и экспериментов, вследствие этого документальная информация представляет большой интерес. В качестве средства проверки надёжности, достоверности информации и одновременно анализа их содержания является “внешнее” и “внутреннее” исследование документов. Внешний анализ – это изучение обстоятельств возникновения документа, его контекста. Внутренний анализ – это и есть собственно изучение содержания документа, всего того, о чём свидетельствует текст источника, и тех объективных процессов и явлений, о которых сообщает документ.

Под анализом информации будем понимать совокупность методов обработки фактических данных, обеспечивающих их сравнимость (сопоставимость), объективную оценку и выработку новой выводной информации. Выработка новой информации – это извлечение содержания из всей массы исходных данных, отыскание причинно-следственных и пространственно-временных связей и взаимосвязей между сопоставляемыми

сведениями.

Наиболее ценная информация может быть получена из следующих источников или их комбинаций:

- компетентные люди (эксперты);
- документы (документальные источники) – отчёты, обзоры, статьи, книжные издания, и др.,
- средства беспроводной и проводной связи (телефоны, телефаксы, радиостанции, телевизионные каналы, электронная почта и др.),
- электронные системы обработки информации (компьютеры, глобальные и локальные компьютерные сети и др.).

Все указанные источники данных были задействованы при написании данной работы. Учитывая направленность выпускной работы, наиболее активно были задействованы возможности глобальной сети Интернет. **Интернет** - это общедоступная глобальная компьютерная сеть, которая делится на множество подсетей связывающих между собой компьютеры, и, имеющая набор стандартных правил - протоколы, с помощью которых пользователь может передавать и получать различную информацию. Родоначальником сети интернет, была созданная в 1969 году в США компьютерная сеть ARPAnet, объединяющая компьютерные центры министерства обороны и ряда академических организаций. Порой Интернет приравнивают к Всемирной Паутине WWW – самому популярному фрагменту Сети. На деле в Сети существует информационная и коммуникационная среда ресурсов самых различных типов. [71]

Сбор информации осуществлялся среди научных статей, публикаций, книг и журналов. Для этого были применены поисковые системы, такие как Google и Yandex. **Поисковая система** - это программно-аппаратный комплекс, используемый для поиска в сети Интернет и реагирующий на запрос, формулируемый пользователем в виде текстовой фразы (поискового запроса), выдачей списка ссылок на источники информации, в порядке

релевантности (в соответствии с запросом). Главная цель всех поисковых систем – предоставить именно ту информацию, которую пользователь пытается найти. Так как научить пользователей делать запросы в соответствии с принципами работы поисковой системы практически невозможно, то разработчики стали создавать такие алгоритмы и принципы работы поисковых систем, которые бы позволяли находить пользователям искомую ими информацию. [62]

Методы анализа данных можно сгруппировать, исходя из ряда соображений. Во-первых, можно различать описательные и вероятностные методы. Во-вторых, разграничение существует между графическими и численными методами. [53]

Графическое представление данных. Графические методы особенно ценны при представлении качественных аспектов выводов в легко понятной форме. Существует три основных метода графического представления данных – гистограмма (столбиковая диаграмма), полигон частот и сглаженная кривая (огива). [48]

Средняя величина. Представляет собой обобщенную количественную характеристику признака в статистической совокупности в конкретных условиях места и времени. [67]

Важнейшее свойство средней величины заключается в том, что она отражает то общее, что присуще всем единицам исследуемой совокупности, ведь значения признака отдельных единиц совокупности колеблются в ту или иную сторону под влиянием множества факторов, среди которых могут быть и случайные.

Простая среднеарифметическая величина представляет собой среднее слагаемое, при определении которого общий объем данного признака в совокупности данных поровну распределяется между всеми единицами, входящими в данную совокупность. Среднеарифметическая простая

величина исчисляется по формуле: $x = \frac{x_1+x_2+x_3+\dots+x_n}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$

Среднеквадратичным значением двух или нескольких чисел является квадратный корень из среднеарифметического значения квадратов этих

чисел. Формула: $\bar{x} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}}$. [57]

В качестве интервальной оценки используют интервал погрешности, который охватывает все возможные значения погрешности измерений с некоторой вероятностью. Эта вероятность называется доверительной или надежностью оценки погрешности.

Предел допускаемой погрешности можно рассматривать как точечную оценку или как интервальную для доверительной вероятности, равной единице. Интервальная оценка является более гибкой, поскольку она позволяет указать погрешность измерений в зависимости от того, какая требуется вероятность реализации этой погрешности.

Так же в данной работе был использован такой инструмент как линия тренда. **Линия тренда** представляет собой тенденцию изменения исследуемого набора данных, она может быть описана следующими уравнениями: линейными, логарифмическими, степенными и так далее.

Регрессионное исчисление – это метод математической статистики, который позволяет свести частные, разрозненные данные первичной обработки информации, к некоторому линейному графику, приблизительно отражающему внутреннюю взаимосвязь этих данных, и получить возможность по значению одной из переменных приблизительно оценивать вероятное значение другой переменной.

В данной работе проводится исследование большого количества данных, и для лучшего понимания понятия **регрессии**, введем определение стохастической закономерности. Закономерности, проявляющиеся только при большом числе единиц совокупности и только в массовом процессе, называют стохастическими (вероятностными).

Рассмотрим теперь понятие регрессии. **Регрессия** — это односторонняя стохастическая зависимость. Она устанавливает соответствие между случайными переменными. Односторонняя стохастическая зависимость выражается с помощью функции, которая, для отличия ее от строгой математической функции, называется функцией регрессии или просто регрессией. Здесь подчеркивается лишь характер функции регрессии, показывая тем самым разницу между функциональной зависимостью и регрессией. При функциональной зависимости факторный признак (x) полностью определяет результативный признак (y). Кроме того, при функциональной зависимости функция обратима. Функция регрессии этим свойством не обладает. Только в предельном случае, когда стохастическая зависимость переходит в функциональную, переход из одного уравнения регрессии в другое становится возможным, т. е. начинает проявляться свойство обратимости. [69, с. 15]

Виды регрессии

1. Относительно числа явлений (переменных), учитываемых в регрессии, различают:

- **простую регрессию.** Она представляет собой регрессию между двумя переменными. Например, зависимость прибыли предприятия (зависимая переменная) от производительности труда (объясняющая переменная);
- **множественную или частную регрессию.** Это регрессия между зависимой переменной (y) и несколькими причинно обусловленными объясняющими (x) (независимыми, или предсказывающими).

2. Относительно формы зависимости различают:

- **линейную регрессию,** выражаемую линейной функцией. При этой форме зависимости между исследуемыми переменными объективно существуют линейные соотношения;

- **нелинейную регрессию**, выражаемую нелинейной функцией. В этом случае между исследуемыми экономическими явлениями объективно существуют нелинейные соотношения.

3. В зависимости от характера регрессии различают:

- **положительную регрессию**. Она имеет место, если с увеличением или уменьшением значений объясняющей переменной значения зависимой переменной также соответственно увеличиваются или уменьшаются. Например, регрессия между прибылью и объемом произведенной продукции;
- **отрицательную регрессию**. В этом случае с увеличением или уменьшением значений объясняющей переменной значения зависимой переменной соответственно уменьшаются или увеличиваются. Например, регрессия между размером прибыли на единицу продукции и затратами на производство. [69, с. 16 – 18]

Приведенная классификация служит доказательством разнообразия и многочисленности видов регрессии. Однако на практике все виды регрессии чаще всего встречаются комбинированно. Так, существует простая линейная и простая не линейная регрессия, множественная линейная регрессия и т. д.

Следующий метод статистической обработки, посредством которого выясняется связь или прямая зависимость между двумя рядами экспериментальных данных, носит название **метод корреляций**. Он показывает, каким образом одна величина влияет на другую или связана с ней в своей динамике. [69, с. 45]

Корреляция в широком смысле слова означает связь, соотношение между объективно существующими явлениями и процессами. Однако для раскрытия и исследования причинных связей в силу их многообразия недостаточно этого общего определения. Мало установить только наличие связи между двумя или несколькими явлениями. Связи между явлениями и процессами могут быть различны по силе. При измерении степени

интенсивности, тесноты, прямолинейности, четкости, строгости связи проблема корреляции рассматривается в узком смысле. Исходя из этого, можно сделать следующее определение: если случайные переменные причинно обусловлены и можно, в вероятностном смысле, высказываться об их связи, то имеется корреляционная связь, или **корреляция**.

Понятия **регрессии** и **корреляции** непосредственно связаны между собой. В то время как в корреляционном анализе оценивается сила стохастической связи, в регрессионном анализе исследуется ее форма. С помощью оценки значимости решают вопрос о реально объективном существовании связи. В корреляционном и регрессионном анализе много общих вычислительных процедур. Оба вида анализа служат для установления причинных соотношений между явлениями и для определения наличия или отсутствия связи. Итак, соотношение между **регрессией** и **корреляцией** условно можно представить в виде, представленном на рис.1. [69, с. 18 – 19]

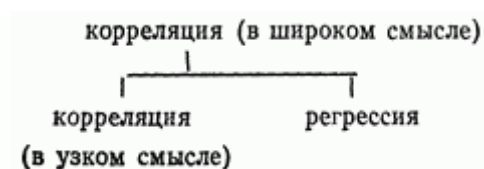


Рис. 1. Соотношение между регрессией и корреляцией

Во многих ситуациях относительно легко, исходя из логически-профессиональных соображений, объяснить, какие переменные представляют собой причину, а что является следствием. Так, существует корреляция между ростом производительности труда и повышением заработной платы. В общем случае рост производительности труда можно считать причиной повышения заработной платы. Но, с другой стороны, повышение заработной платы может быть материальным стимулом роста производительности труда. Между количеством осадков, количеством удобрений и урожайностью сельскохозяйственных культур также существует

отчетливая корреляция. Здесь не возникает сомнений, какие переменные принять в качестве причины, а какую переменную считать следствием. Однако иногда трудно выяснить взаимоотношения между переменными. Так, хотя между ростом и весом людей существует отчетливая корреляция, нельзя делать заключение о биологической необходимости этой связи, так как неизвестно, сохранится ли корреляция между указанными переменными при осознанно измененной форме питания. Итак, установление корреляции не означает наличия причинной связи. Особенно это ярко видно на примерах с ложной корреляцией, о которой речь еще впереди.

Рассмотрим теперь различные **виды корреляции**.

1. Относительно характера корреляции различают:

- **положительную корреляцию**. Она имеет место, если с увеличением или уменьшением значений одной переменной значения другой соответственно увеличиваются или уменьшаются.

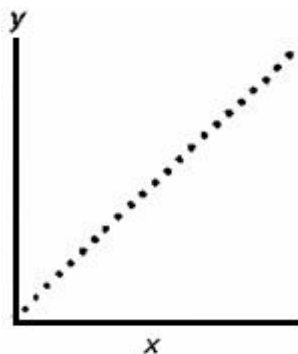


Рис. 2. Положительная корреляция.

- **отрицательную корреляцию**. При этом виде корреляции с увеличением или уменьшением значений одной переменной значения другой соответственно уменьшаются или увеличиваются.

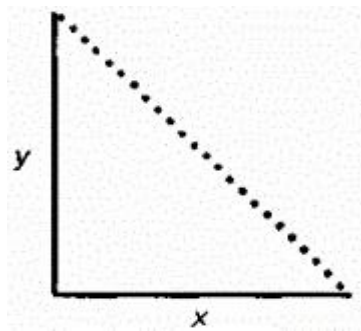


Рис. 3. Отрицательная корреляция.

2. Относительно числа переменных различают:

- **простую, или парную, корреляцию.** Это корреляция между двумя переменными. Например, между доходом и потреблением, между прибылью и себестоимостью и т.д.;
- **множественную корреляцию.** Это корреляция между более чем двумя переменными. Например, между производительностью труда, уровнем механизации производства и квалификацией рабочих;
- **частную корреляцию.** Это корреляция между двумя переменными при «фиксированном» влиянии остальных переменных, включенных в анализ.

3. Относительно формы связи различают:

- **линейную корреляцию.** При этом виде корреляции между исследуемыми переменными существуют линейные соотношения. Пример такой корреляции приведен на рис. 1, 2;
- **нелинейную корреляцию.** При этом виде корреляции между исследуемыми переменными существуют нелинейные соотношения.

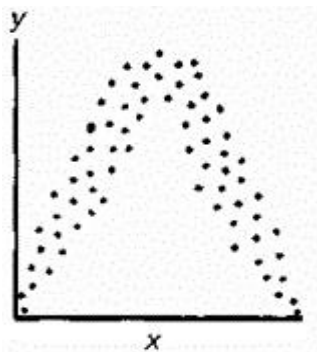


Рис. 4. Нелинейная корреляция.

4. Относительно типа соединения явлений различают:

- **непосредственную корреляцию.** В этом случае исследуемые явления соединены между собой непосредственно. Объясняющая переменная оказывает прямое влияние на зависимую переменную.
- **косвенную корреляцию.** О косвенной корреляции говорят, когда изучаемые переменные не имеют непосредственной причинно-следственной связи, а детерминируются общей для них причиной. Логически такую связь можно объяснить лишь с помощью других явлений. При косвенной корреляции существует опасность перехода на формальный путь исследования, что может привести к ложной корреляции.
- **ложную корреляцию.** Под ложной корреляцией (нонсенс-корреляцией) понимается чисто формальная связь между явлениями, не находящая никакого логического объяснения и основанная лишь на количественном соотношении между ними. [69, с. 22 – 26].



Рис. 5. Ложная корреляция.

Цель приведенного описания типов корреляции — показать разнообразие взаимосвязей между явлениями. Но эти типы корреляции для лучшего их понимания были представлены изолированно. На практике чаще всего они встречаются комбинированно.

Взаимосвязь между переменными необходимо охарактеризовать численно, чтобы, можно было рассчитать степень влияния одной величины на другую. Для этого вводится **коэффициент корреляции**.

Приведем пример вычисления коэффициента парной корреляции. Пусть $(x_1, x_2, \dots, x_n), (y_1, y_2, \dots, y_n)$ - набор значений двух факторов на выборке объёма n . Выборочный коэффициент корреляции (т.е. коэффициент корреляции, определяемый по выборке) равен:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}},$$

$$\text{где } \bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}, \bar{y} = \sum_{j=1}^n \frac{y_j}{n}$$

Коэффициент корреляции может принимать значения от -1 до $+1$. Если значение по модулю находится ближе к 1 , то это означает наличие сильной связи, а если ближе к 0 - связь слабая или вообще отсутствует. [46].

Корреляционный анализ является одним из наиболее широко используемых статистических методов. При своей относительной простоте он может быть весьма полезен как для тестирования имеющихся гипотез, так и в поисковом исследовании, когда предположения о связях и взаимозависимостях только формируются. Умение работать с данной статистической техникой важно и в силу того, что она используется как составная часть более сложных, комплексных методов, в том числе факторного анализа, некоторых версий кластер - анализа и др. Методами корреляционного анализа решаются следующие задачи:

- 1) Взаимосвязь. Есть ли взаимосвязь между параметрами?
- 2) Прогнозирование. Если известно поведение одного параметра, то можно предсказать поведение другого параметра, коррелирующего с первым.
- 3) Классификация и идентификация объектов. Корреляционный анализ помогает подобрать набор независимых признаков для классификации.

Наиболее часто для описания статистической связи признаков

используется линейная форма. Внимание к линейной связи объясняется четкой экономической интерпретацией ее параметров, ограниченной вариацией переменных и тем, что в большинстве случаев нелинейные формы связи для выполнения расчетов преобразуют (путем логарифмирования или замены переменных) в линейную форму. В случае линейной парной связи уравнение регрессии примет вид: $y_i = a + bx_i + u_i$. Параметры данного уравнения a и b оцениваются по данным статистического наблюдения x и y . Результатом такой оценки является уравнение: $\tilde{y}_i = \tilde{a} + \tilde{b}x_i$, где \tilde{a} , \tilde{b} - оценки параметров a и b , \tilde{y}_i - значение результативного признака (переменной), полученное по уравнению регрессии (расчетное значение).

Наиболее часто для оценки параметров используют **метод наименьших квадратов** (МНК). Метод наименьших квадратов дает наилучшие (состоятельные, эффективные и несмещенные) оценки параметров уравнения регрессии. Но только в том случае, если выполняются определенные условия относительно случайного члена (u) и независимой переменной (x) (условия Гаусса-Маркова).

Условия Гаусса-Маркова:

1. Все ошибки u_i – случайные величины, а регрессоры x_i – неслучайные (детерминированные) переменные.
2. Математическое ожидание каждой ошибки u_i равно нулю: $M(u_i) = 0$.
3. (Условие гомоскедастичности – равноизменчивости ошибок). Дисперсии всех ошибок одинаковы: $D(u_i) = \text{const}$.
4. (Условие отсутствия автокорреляции). Различные ошибки не коррелированы между собой.
5. Ошибки u_i - нормально распределенные случайные величины.

Задача оценивания параметров линейного парного уравнения методом наименьших квадратов состоит в следующем: получить такие оценки параметров \tilde{a} , \tilde{b} , при которых сумма квадратов отклонений фактических значений результативного признака - y_i от расчетных значений - \tilde{y}_i

минимальна.

Формально критерий МНК можно записать так: $S = \sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2 \rightarrow \min$.

Проиллюстрируем суть классического метода наименьших квадратов графически. Для этого построим точечный график по данным наблюдений $(x_i, y_i, i = \overline{1, n})$ в прямоугольной системе координат (такой точечный график называют корреляционным полем). Попытаемся подобрать прямую линию, которая ближе всего расположена к точкам корреляционного поля. Согласно методу наименьших квадратов линия выбирается так, чтобы сумма квадратов расстояний по вертикали между точками корреляционного поля и этой линией была бы минимальной.

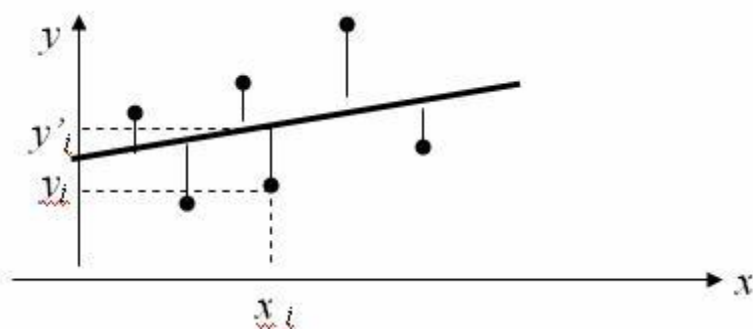


Рис. 6 Суть МНК

Математическая запись данной задачи: $S = \sum_{i=1}^n (y_i - (\tilde{a} + \tilde{b}x_i))^2 \rightarrow \min$.

Значения y_i и x_i нам известны, это данные наблюдений. В функции S они представляют собой константы. Переменными в данной функции являются искомые оценки параметров - \tilde{a} , \tilde{b} . Чтобы найти минимум функции 2-ух переменных необходимо вычислить частные производные данной функции по каждому из параметров и приравнять их нулю, т.е. $\frac{\partial S}{\partial \tilde{a}} = 0, \frac{\partial S}{\partial \tilde{b}} = 0$.

В результате получим систему из 2-ух нормальных линейных

уравнений:
$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \tilde{a}n + \tilde{b} \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n y_i x_i = \tilde{a} \sum_{i=1}^n x_i + \tilde{b} \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{cases}$$

Решая данную систему, найдем искомые оценки параметров:

$$\begin{cases} \tilde{b} = \frac{n \sum x_i y_i - \bar{x} \bar{y}}{n \sum x_i^2 - (\bar{x})^2} = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \bar{y}}{\sigma_x^2} \\ \tilde{a} = \bar{y} - \tilde{b} \bar{x} \end{cases}$$

Правильность расчета параметров уравнения регрессии может быть проверена сравнением сумм $\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \tilde{y}_i$ (возможно некоторое расхождение из-за округления расчетов).

Для расчета оценок параметров \tilde{a} , \tilde{b} можно построить таблицу 1. Знак коэффициента регрессии b указывает направление связи (если $b > 0$, связь прямая, если $b < 0$, то связь обратная). Величина b показывает, на сколько единиц изменится в среднем признак-результат - y при изменении признака-фактора - x на 1 единицу своего измерения.

Формально значение параметра a – среднее значение y при x равном нулю. Если признак-фактор не имеет и не может иметь нулевого значения, то вышеуказанная трактовка параметра a не имеет смысла.

Оценка тесноты связи между признаками осуществляется с помощью коэффициента линейной парной корреляции - $r_{x,y}$. Он был рассмотрен ранее.

Для расчета $r_{x,y}$ можно использовать также таблицу 1.

Таблица 1

N наблюдения	x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	x_1	y_1	$x_1 \cdot y_1$	$(x_1 - \bar{x})^2$	$(y_1 - \bar{y})^2$
2	x_2	y_2	$x_2 \cdot y_2$	$(x_2 - \bar{x})^2$	$(y_2 - \bar{y})^2$
...					
n	x_n	y_n	$x_n \cdot y_n$	$(x_n - \bar{x})^2$	$(y_n - \bar{y})^2$
Сумма по столбцу	$\sum x$	$\sum y$	$\sum x \cdot y$	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	$\sum (y_i - \bar{y})^2$
Среднее значение	$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$	$\overline{x \cdot y} = \frac{\sum x_i \cdot y_i}{n}$	$\sigma_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}$	$\sigma_y^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n}$

Для оценки качества полученного уравнения регрессии рассчитывают теоретический коэффициент детерминации – R^2 :

$$R^2 = \frac{\delta^2}{\sigma_y^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\varepsilon^2}{\sigma_y^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2},$$

где δ^2 – объясненная уравнением регрессии дисперсия y ;

ε^2 – остаточная (необъясненная уравнением регрессии) дисперсия y ;

σ_y^2 – общая (полная) дисперсия y .

Коэффициент детерминации характеризует долю вариации (дисперсии) результативного признака y , объясняемую регрессией (а, следовательно, и фактором x), в общей вариации (дисперсии) y . Коэффициент детерминации R^2 принимает значения от 0 до 1. Соответственно величина $1-R^2$ характеризует долю дисперсии y , вызванную влиянием прочих неучтенных в модели факторов и ошибками спецификации. При парной линейной регрессии $R^2=r^2$. [58]

Проверка значимости модели регрессии проводится с использованием F -критерия Фишера, расчетное значение которого находится как отношение дисперсии исходного ряда наблюдений изучаемого показателя и несмещенной оценки дисперсии остаточной последовательности для данной модели.

Если расчетное значение с $k_1=(m)$ и $k_2=(n-m-1)$ степенями свободы больше табличного при заданном уровне значимости, то модель считается значимой.

Оценка статистической значимости парной линейной регрессии производится по следующему алгоритму:

- Выдвигается нулевая гипотеза о том, что уравнение в целом статистически незначимо: $H_0: R^2=0$ на уровне значимости α .
- Далее определяют фактическое значение F - критерия: $F_{\text{набл}} = \frac{R^2}{1-R^2} \frac{(n-m-1)}{m}$, где $m=1$ для парной регрессии.
- Табличное значение определяется по таблицам распределения Фишера для заданного уровня значимости, принимая во внимание, что число степеней свободы для общей суммы квадратов (большей дисперсии) равно 1 и число степеней свободы остаточной суммы квадратов (меньшей дисперсии) при линейной регрессии равно $n-2$. $F_{\text{табл}}$ - это максимально возможное значение критерия под влиянием случайных факторов при данных степенях свободы и уровне значимости α . Уровень значимости α - вероятность отвергнуть правильную гипотезу при условии, что она верна. Обычно α принимается равной 0,05 или 0,01.

Так же в данной работе используется «би-линейная» модель, для которой выдвигается гипотеза: эмпирические данные $y_i(x_i)$ соответствуют «би-линейной» теоретической модели (B-model) $Y(X)$:

$$(1) Y(X) = \begin{cases} k_{II}X, & \text{в области I: } X \leq XI; \\ aX^2 + bX + c, & \text{в области II: } XI < X < XII; \\ k_{II}X + d, & \text{в области III: } XII \leq X. \end{cases}$$

Условия гладкой «сшивки» на границах сопряжения областей I, II, III:

$$(2) \quad \text{На границе } X = X_I: \quad Y_I(X_I) = Y_{II}(X_I);$$

$$Y_I'(X_I) = Y_{II}'(X_I);$$

$$\text{На границе } X = X_{II}: \quad Y_{II}(X_{II}) = Y_{III}(X_{II});$$

$$Y_{II}'(X_{II}) = Y_{III}'(X_{II}).$$

Формально модель содержит 8 свободных параметров, а именно, $\{X_I, X_{II}, k_I, a, b, c, k_{II}, d\}$. Четыре условия сшивки (2) уменьшают количество свободных параметров до 4-х, например, $\{X_I, X_{II}, k_I, k_{II}\}$. Назовем их базовыми варьируемыми параметрами (BVP).

Остальные параметры выражаются после несложных преобразований через BVP путем реализации условий сшивки (2):

$$(3) \quad \begin{aligned} a &= \frac{1}{2} \frac{k_{II} - k_I}{X_{II} - X_I}; \\ b &= \frac{k_I X_{II} - k_{II} X_I}{X_{II} - X_I}; \\ c &= \frac{1}{2} \frac{(k_{II} - k_I) \cdot X_I^2}{X_{II} - X_I}; \\ d &= -\frac{1}{2} (k_{II} - k_I) (X_{II} + X_I). \end{aligned}$$

Применение модели. Определение BVP модели (1) осуществляется методом наименьших квадратов (least squares method, LSM). А именно, варьируя BVP $\{X_I, X_{II}, k_I, k_{II}\}$ до достижения наименьшей величины остаточной суммы квадратов

$$(4) \quad \Phi(X_I, X_{II}, k_I, k_{II}) = \sum_{i=1}^n (y_i(x_i) - Y_i(x_i))^2 \rightarrow \min.$$

1.2 Физические свойства и использование металлов группы платины

Под металлами группы платины подразумевают элементы второй и третьей триад VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева, такие как рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина. Эти элементы разделяют на 2 подгруппы: лёгкие (рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd) с порядковыми номерами соответственно 44, 45, 46) и тяжелые (осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt), имеющие порядковые номера 76, 77, 78). Эти металлы образуют группу довольно редких металлов, похожих друг на друга по своим свойствам, поэтому при добыче часто возникают трудности при их разделении.

В данной выпускной работе, для формирования необходимых компетенций и навыков практической работы, было выбрано изучение теплофизических свойств платины (Pt), палладия (Pd) и родия (Rh), а именно: теплоёмкости и коэффициента теплового расширения. Рассмотрим подробнее свойства этих металлов.

Платина - тяжелый, тугоплавкий драгоценный металл серебристо - белого цвета, плотность 21,45 г/см³, температура плавления 1773,5 °C (2041,15 °K), температура кипения — 4410 °C (4683,15 °K). По твердости превосходит золото и серебро. Обозначается символом Pt. Название происходит от испанского слова plata – «серебро»; platina – уменьшительная форма, буквально «маленькое серебро» или «серебришко». [61]

До 2-й мировой войны 1939 - 1945 свыше 50% платины служило для изготовления ювелирных изделий. В последние 2—3 десятилетия около 90% Pt потребляется для научных и промышленных целей. Из Pt делают лабораторные приборы — тигли, чашки, термометры сопротивления и др., — применяемые в аналитических и физико-химических исследованиях. Около 50% потребляемой платины применяют как катализаторы в производстве азотной кислоты окислением аммиака, в нефтехимической промышленности и мн. др. Платина и её сплавы используются для изготовления аппаратуры для некоторых химических производств. Около 25% Pt расходуется в электротехнике, радиотехнике, автоматике, телемеханике, медицине. Применяется платина и как антикоррозионное покрытие. [64]

Палладий (лат. Palladium) - металл серебристо - белого цвета пластичный и ковкий, легко прокатывается в фольгу и протягивается в тонкую проволоку. Плотность палладия 12,02; температура плавления 1552 °C (1825,15 °K); температура кипения 2940 °C (3213,15 °K); твердость по Бринеллю 52 (по Моосу 5). На воздухе при нормальной температуре палладий не окисляется, устойчив к влажной среде. При нагревании до 860 °C (1133,15 °K) окисляется причем с увеличением

температуры оксид разлагается и металл снова светлеет. По своим химическим свойствам палладий уступает всем металлам платиновой группы, растворим в азотной и горячей серной кислотах, а также в царской водке. [56, с. 15-16]

Чаще палладий используют как заменитель более дорогой платины. Так же палладий используют для изготовления контактов в электрических реле и для зубоврачебных сплавов. В ювелирном деле широко распространены палладиевые сплавы с 4% рутения и 1% родия(при этом прочность палладия на растяжение увеличивается вдвое), а так называемое «белое золото» представляет собой сплав золота с палладием. В химической промышленности палладий используется главным образом как катализатор и кроме того как материал для защитных оболочек и облицовок. [55, с. 40]

Родий (лат. Rhodium) - голубовато - белый металл, напоминающий алюминий, твердый и хрупкий. Имеет высокую отражательную способность. При нагревании приобретает пластичность. Плотность 12,41; температура плавления 1960 °C (2233,15 °K), кипения 3727 °C (4000,15 °K) твердость по Бринеллю 101 (по Моосу 6,0). Химически стойкий. В нормальных условиях на воздухе и в воде не окисляется. При нагревании покрывается черной оксидной пленкой, которая исчезает при температуре выше 1200 °C (1473,15 °K). Родий устойчив к действию кислот (кроме концентрированной серной) и царской водки. Устойчив к действию серы, хлора, фтора. [56, с. 16]

Родий вводится как компонент в платиновые сплавы и довольно широко применяется для получения электролитических покрытий, поскольку такие покрытия отличаются твердостью и высокой отражающей способностью. Кроме того, из родия изготавливают электрические контакты в линиях радиосвязи.

Глава 2 Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам металлов группы платины (На примере платины, палладия и родия)

2.1 Первичная обработка статистических данных

Представим вкратце характеристики работ.

Таблица 2

Характеристика работ по исследованию теплоемкости Pt. Табличные данные представлены в приложении 1. [10, 22, 52, 2, 45, 8, 1, 7, 44]

Ссылка	Метод исследования	Температурный диапазон, К	Характеристика образца, погрешность
W. T Berg [10], 1969	Адиабатический калориметр	2,6 – 20,3	Содержание примесей: Al, Fe, Ru, Rh, Si. Погрешность измерений <2%
T. G. Furukawa, L. M. Reilly, S. J. Gallagher [22], 1974	Информация отсутствует	0-300	Содержание примесей: 0,0052%. Погрешность измерений 0,2-0,3%
Е. Н Казанцев [52], 1975	Информация отсутствует	273,15 - 1873,15	Информация отсутствует
H. S. Adrian [2], 1975	Метод модуляции	600 - 1850	Информация отсутствует
Е.В. Васильева [45], 1980	Информация отсутствует	0 - 1400	Информация отсутствует
J. W. Arblaster [8], 1994	Информация отсутствует	1 - 298,15	Информация отсутствует
S. I. Abu-eishah, Y. Haddad, A. Solieman, A. A Bajbouj [1], 2004	Информация отсутствует	0 - 1871,46	Погрешность измерений 1%
J. W. Arblaster [7], 2005	Дифференциальный сканирующий калориметр	298,15 – 2041,3	Информация отсутствует
В.В. Бухмиров, Д.В. Ракутина, Ю.С. Солнышкова [44], 2009	Информация отсутствует	273,15 – 1873,15	Информация отсутствует

Таблица 3

Характеристика работ по исследованию теплового расширения Pt. Табличные данные представлены в приложении 2. [28, 20, 52, 60, 51, 19, 30, 4, 44]

Ссылка	Метод исследования	Температурный диапазон, К	Характеристика образца, погрешность
F. C. Nix, D. Macnair [28], 1942	Интерферометрический дилатометр	0 - 400	Получен: Refined in B.T.L. (Чистота 99,99%)
J. E. Edwards, R. T. Speiser, H. Johnston L. [20], 1951	Рентгеновская дифракционная камера и оптический пирометр	1100 - 2000	Получен: American Platinum Works (Чистота 99, 95%)
Е.И. Казанцев [52], 1973	Информация отсутствует	273,15 - 1373,15	Информация отсутствует
Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников [60], 1975	Информация отсутствует	1 - 300	Информация отсутствует
А.П. Гуляев [51], 1986	Информация отсутствует	273,15 – 1073,15	Информация отсутствует
R. E. Edsinger, M. L. Reilly, J. F. Schooley [19], 1986	Интерферометрический метод	253 -823	Получен: Englehard Industries (чистота: 99,95%)
Specific heat capacities [30], 1987	Информация отсутствует	100 - 1500	Информация отсутствует
J. W. Arblaster [4], 1997	Дилатометрический метод	0 - 2041	Информация отсутствует
В.В. Бухмиров, Д.В. Ракутина, Ю.С. Солнышкова [44], 2009	Информация отсутствует	273,15 – 1373,15	Информация отсутствует

Характеристика работ по исследованию теплоемкости Pd. Табличные данные представлены в приложении 4. [24, 16, 15, 22, 50, 1, 21]

Ссылка	Метод исследования	Температурный диапазон, К	Характеристика образца, погрешность
F. M. Jaeger , E Rosenbohm [24], 1930	Калориметр	273,15 – 1810,15	Погрешность измерений 0,1 – 0,3%
K. Clusius, L. Schachinger [16], 1946	Калориметр	13,7 – 268,44	Информация отсутствует
B. M. Boerstoei, J. J. Zwart, J. Hansen [15], 1971	Информация отсутствует	0 - 30	Получен: Johnson-Matthey (99,999%) Содержание примесей: Fe, Si, Al
T. G. Furukawa, L. M. Reilly, S. J. Gallagher [22], 1974	Вакуумный калориметр	0 - 300	Чистота образца 99,98%
Григорьева И. С., Мейлихова Е. З [50], 1991	Информация отсутствует	20 - 1500	Информация отсутствует
S. I. Abu-eishah, Y. Haddad, A. Solieman, A. A Bajbouj [1], 2004	Информация отсутствует	0,92 – 270,3	Погрешность измерений 1%
E. Erhan, K. Huseyin [21], 2016	Информация отсутствует	0, 1811,8	Информация отсутствует

Таблица 5

Характеристика работ по исследованию теплового расширения Pd.

Табличные данные представлены в приложении 5. [25, 28, 18, 30, 50, 3, 5]

Ссылка	Метод исследования	Температурный диапазон, К	Характеристика образца, погрешность
KnowledgeDoor [25]	Информация отсутствует	3- 283	Информация отсутствует
F. C. Nix, D. Macnair [28], 1942	Интерферометрический дилатометр	0 - 300	Получен: International Nickel Co. (чистота 99,99%)
B. N. Dutta, B. Dayal [18], 1963	Высокотемпературная порошковая рентгеновская камера	298,15 – 1151,15	Получен: Vin Vish Corporation, Bombay (India) (чистота 99,9%)
Specific heat capacities [30], 1987	Информация отсутствует	100 - 1100	Информация отсутствует
Григорьева И. С., Мейлихова Е. З [50], 1991	Информация отсутствует	4- 1100	Информация отсутствует
F. S. Anthony, V. M. Michael [3], 2006	Информация отсутствует	50 - 1000	Информация отсутствует
J. W. Arblaster [5], 2012	Информация отсутствует	0 -1828	Информация отсутствует

Таблица 6

Характеристика работ по исследованию теплоемкости Rh. Табличные данные представлены в приложении 7. [23, 17,49, 70, 22, 52, 66, 47, 9, 29]

Ссылка	Метод исследования	Температурный диапазон, К	Характеристика образца, погрешность
F. M. Jaeger, E. Rosenbohm [23], 1932	Калориметр	273,43 – 1574,13	Информация отсутствует
R. J. Corruccini, J. J. Gniewek [17], 1960	Информация отсутствует	1 - 300	Информация отсутствует
В.А. Головин, Э.Х. Ульянова [49], 1964	Информация отсутствует	1101,94 – 2189,05	Информация отсутствует
Филиппов А. П. [70], 1970	Информация отсутствует	1500,7 – 2203,5	Информация отсутствует
T. G. Furukawa, L. M. Reilly, S. J. Gallagher [22], 1974	Вакуумный калориметр	1 - 300	Чистота образца 99,98%
Е.И. Казанцев [52], 1973	Информация отсутствует	273,15 - 1673,15	Информация отсутствует
Г. Р. Раманаускас, В. Д. Тарасов, В. Я. Чеховской [66], 1986	Информация отсутствует	297,90 - 2238,46	Информация отсутствует
С. Ю. Глазков [47], 1988	Модуляционный дилатометр	1101,93 - 2200	Чистота образца 99,9%
J.W. Arblaster [9] 1995	Информация отсутствует	298,5 - 2236	Информация отсутствует
P. F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda [29], 2003	Электростатическая левитационная печь	1853,85 - 2255,94	Информация отсутствует

Таблица 7

Характеристика работ по исследованию теплового расширения Rh. Табличные данные представлены в приложении 8. [25, 27, 49, 52, 30, 47, 4, 44]

Ссылка	Метод исследования	Температурный диапазон, К	Характеристика образца, погрешность
KnowledgeDoor [25]	Информация отсутствует	3- 283	Информация отсутствует
R. P. Lamont, G. K. Burgess [27], 1930	Интерферометрический дилатометр	323,15 – 773,15	Погрешность измерений 1%
В.А. Головин, Э.Х. Ульянова [49], 1964	Информация отсутствует	1124,37 - 1771,97	Информация отсутствует
Е.И. Казанцев [52], 1973	Информация отсутствует	273,15 – 1773,15	Информация отсутствует
Specific heat capacities [30], 1987	Информация отсутствует	100 - 1500	Информация отсутствует
С. Ю. Глазков [47], 1988	Модуляционный дилатометр	1152,16 – 2005,32	Чистота образца 99,9%
J. W. Arblaster [4], 1997	Информация отсутствует	0 - 2236	Информация отсутствует
В.В. Бухмиров, Д.В. Ракутина, Ю.С. Солнышкова [44], 2009	Информация отсутствует	273,15 – 1773,15	Информация отсутствует

Для построения корреляционной зависимости коэффициента теплового расширения и теплоёмкости металлов группы платины, в данной работе, были использованы такие инструменты: усреднение данных, средняя погрешность, построение линии тренда, метод наименьших квадратов (МНК) и корреляционный анализ. На первом этапе построения модели был произведен первичный анализ данных по теплоемкости и коэффициенту объемного теплового расширения (ОКТР) платины. Сбор данных осуществлялся среди научных статей, публикаций, книг, справочных изданий и журналов. Данные разных авторов были помещены в программу MS Excel, соответственно для каждого исследуемого элемента был создан свой документ. Результаты исследований были представлены в виде таблиц, в некоторой литературе не было готовых таблиц, поэтому приходилось вручную выводить необходимые значения, по предоставленным формулам.

Так же встречались первоисточники, в которых данные были представлены только на графике, в этом случае была применена программа для оцифровки графиков и диаграмм: GetDataGraphDigitizer. Для каждой таблицы данных был построен соответствующий график. Все графики были помещены на одну систему координат, для наглядности различий. Коэффициенты теплового расширения и теплоемкости у разных авторов получались разные, так как при проведении эксперимента, на эти коэффициенты влияет множество различных факторов: приборы, показатели окружающей среды, различие в образцах и т.д. Далее, все данные разных авторов по изучаемым свойствам и элементам соответственно, были объединены в общие таблицы, и упорядочены по температуре. Для построения линии тренда была составлена таблица, в которой коэффициенты возрастают с заданным интервалом: (1 – 100 К) – шаг 5 К; (100 – 300 К) – 10 К; (300 – т. плавления) – 50К. Эти коэффициенты были получены одним из следующих способов:

1. Если для одного значения температуры имеется одно значение, т. е. сведения только из одного первоисточника, то берётся имеющееся значение.
2. Если для одного значению температуры соответствует несколько значений (из разных таблиц первоисточников), то берётся среднее арифметическое этих значений.
3. Если для значения температуры не содержатся соответствующих значений теплоёмкости ни в одном из найденных первоисточников, то его можно найти методами аппроксимации данных, линейной интерполяции.

По полученным усредненным значениям был получен новый график – линия тренда. Для построения ровной линии тренда, пришлось выравнивать и сглаживать график, путем усреднения близлежащих значений, на неровных участках графика. Далее был произведен корреляционный анализ зависимостей КОТР и теплоёмкости и построена «Би-линейная» модель с помощью МНК.

2.2 *Корреляционный и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам металлов группы платина: Pt.*

Переоценить важность такого металла как платина, довольно сложно. Этот драгоценный металл используется в самых разнообразных сферах и областях. На химическую и нефтеперерабатывающую области, по подсчетам, идет приблизительно 60 - 70% от всего ежегодного потребления платины. В указанных областях платина применяется в качестве катализаторов различных реакций, и в процессе производства азотной кислоты. Не смотря на то, что данный металл изучается довольно давно, теоретические и экспериментальные исследования по термодинамическим свойствам проводятся до сих пор. Рассмотрим найденные работы по таким свойствам как теплоемкость $C(T)$ и коэффициент объемного теплового расширения $\alpha_v(T)$.

По теплоемкости $C(T)$ платины было найдено десять первоисточников [10, 22, 52, 2, 45, 8, 1, 7, 44] (около 300 точек), в диапазоне 40 лет, датируемых 1969 - 2009-ми годами. На рисунке 6 видно, что данные некоторых первоисточников не соответствуют общему расположению точек, такие как [10, 53]. Так же можно заметить, что данные первоисточника [45] в области низких температур, в диапазоне от 0 до 300 К, не согласуются с остальными данными. Эти отклонения можно объяснить тем, что данные исследования проводились довольно давно, с использованием устаревшего оборудования и менее совершенных образцов вещества. В связи с этим, данные источники не были учтены при построении сглаживающего тренда. Трендовая линия (график 11) на рисунке 7, представляет собой усредненные и сглаженные эмпирические данные исследований разных авторов по теплоемкости $C(T)$, вплоть до точки плавления.

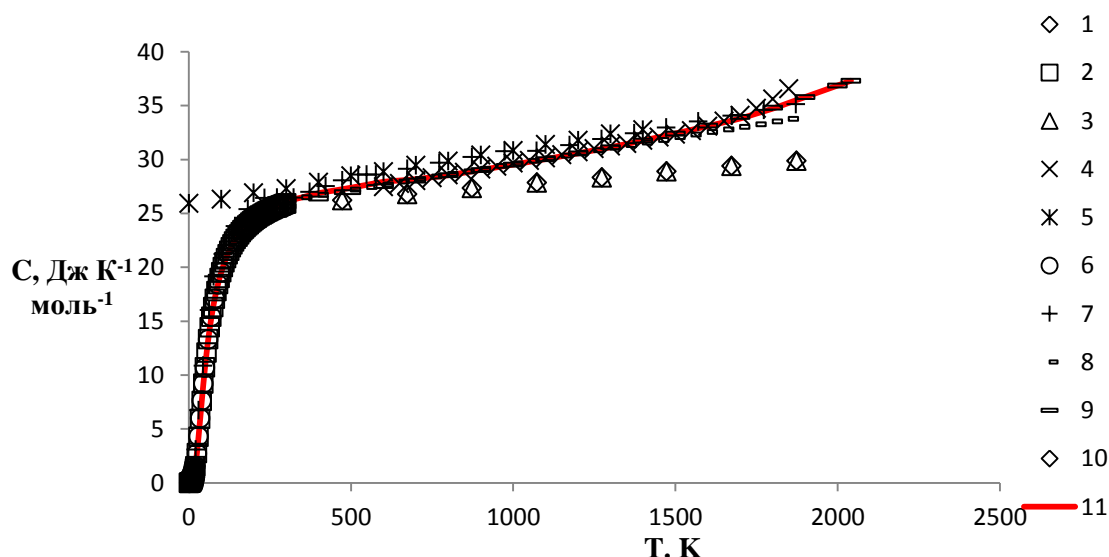


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ платины в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [10], 2 – [22], 3 – [52], 4 – [2], 5 – [45], 6 – [8], 7, 8 – [1], 9 – [7], 10 – [44], 11 (сплошная линия) – тренд.

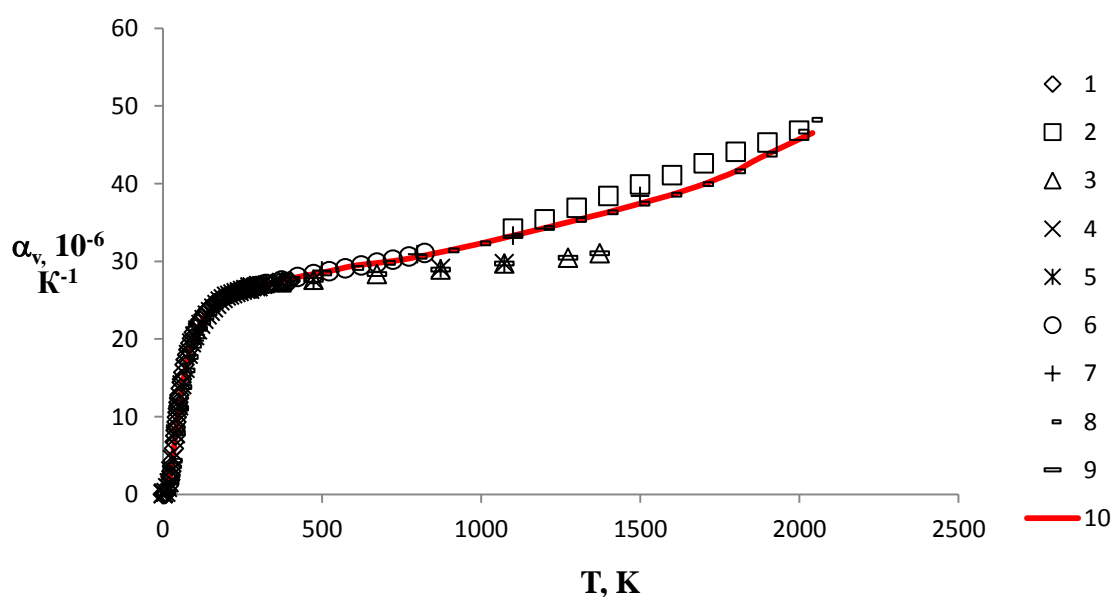


Рис. 8. Температурная зависимость КОТР $\alpha_v(T)$ платины. Символы – первичные данные разных авторов: 1 – [28], 2 – [20], 3 – [52], 4 – [60], 5 – [51], 6 – [19], 7 – [30], 8 – [4], 9 – [44]; 10 (сплошная линия) – тренд.

Так же было найдено девять первоисточников по коэффициенту теплового расширения $\alpha_v(T)$ [28, 20, 52, 60, 51, 19, 30, 4, 44] (приблизительно 214 точек), работы были выполнены в период 1942 – 2009 гг. Из рис. 7 можно заметить, что данные источников [52, 51, 44] в области температур от 400 до 1400 К, значительно отклоняются от остальных данных. При построении

сглаживающего тренда, эти данные не были взяты во внимание. Трендовая линия (график 10) на рисунке 8, представляет собой усредненные и сглаженные эмпирические данные исследований разных авторов по теплоемкости $C(T)$, вплоть до точки плавления.

Сглаженный тренд для каждого из свойств построен путем усреднения имеющихся данных (до точки плавления вещества). На рис. 7 и рис. 8, при сравнении трендовых линий и эмпирических данных по $C(T)$ и КОТР $\alpha_v(T)$ видно, что сглаженные значения наилучшим образом представляет эмпирические данные.

Корреляционную зависимость $o(C)$ назовем обобщенно диаграммой Грюнейзена (Grüneisen plot, GP), а проведенный корреляционный анализ – GP-анализом. Цитируемые первоисточники, дают вполне отчетливое представление о температурном поведении изученных свойств.

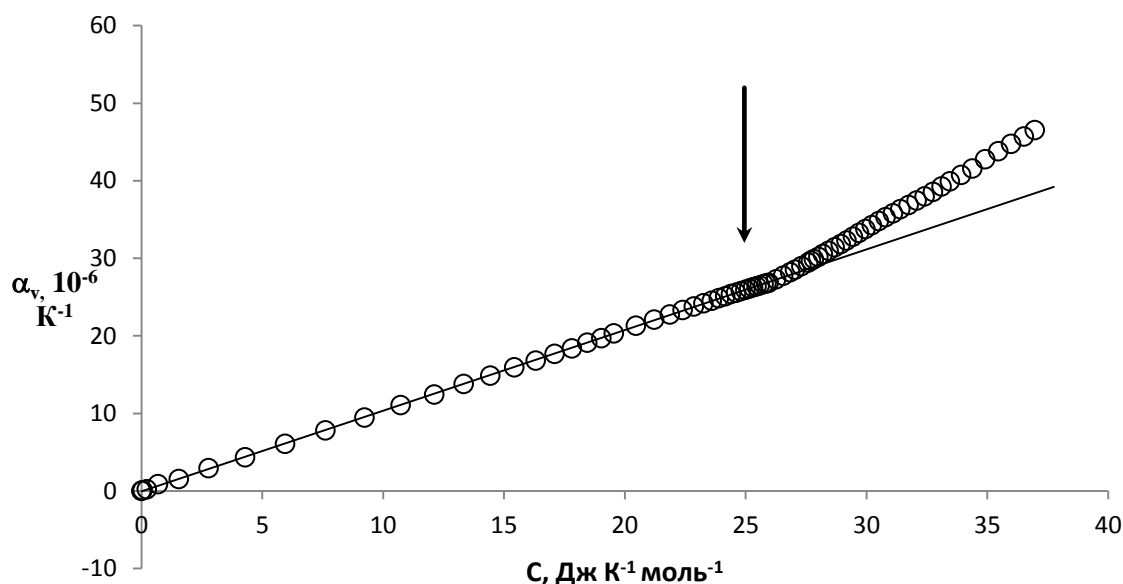


Рис. 9. Корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости платины. Приведены сглаженные значения КТР и теплоёмкости; прямая линия – линейная регрессия $\alpha_{lin}(C)$ для низкотемпературных значений $\alpha(C)$. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоёмкости.

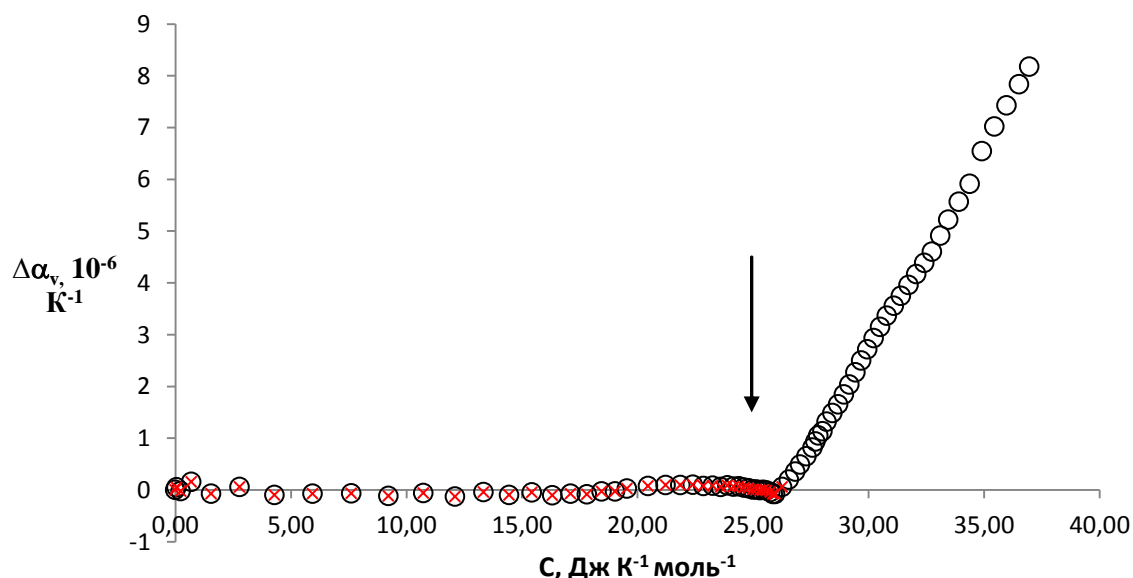


Рис. 10. Корреляционная зависимость разности КТР и теплоёмкости платины, где $\Delta\alpha_v(C) = \alpha_v(C) - \alpha_{vlin}(C)$. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоёмкости.

На рисунке 9 представлена корреляционная зависимость, где усредненные и сглаженные значения КОТР и молярной теплоемкости платины берутся в соответствующих температурных точках, по оси абсцисс идут значения $C(T)$, а по оси ординат КОТР $\alpha_v(T)$. В области температур $0 < T \leq 270$ К, для которой теплоемкость платины $0 < C \leq 25,59$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а

КОТР $0 < \alpha_v \leq 26,535 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, зависимость $\alpha(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0,9999$, $n = 38$ точек).

В области достижения теплоёмкостью платины классического предела Дюлонга и Пти $3R \approx 24,943 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует температуре Дебая $\theta \sim 230 \text{ K}$, наблюдается характерное изменение корреляционной зависимости $\alpha_v(C)$: излом вверх, выше которого зависимость $\alpha_v(C)$ является линейной, с большим угловым коэффициентом. Это хорошо видно на рис. 10, предоставляющий разностную диаграмму $\Delta\alpha_v(C) = \alpha_v(C) - \alpha_{v\text{lin}}(C)$.

Далее была построена «би-линейная» модель МНК для корреляционной зависимости КОТР и теплоёмкости платины и выдвинута гипотеза, что эмпирические данные $y_i(x_i)$ соответствуют «би-линейной» теоретической модели $Y(X)$. Для этого усредненные данные были разделены на 3 области:

1. Корреляционная зависимость низкотемпературных значений КОТР и теплоёмкости имеет линейный характер. Захватывает диапазон температур от 0 до 270 K (38 точек), на котором теплоемкость платины $0 < C \leq 25,59 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а КОТР $0 < \alpha_v \leq 26,535 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
2. «Переходный» не линейный вид корреляционной зависимости, который охватывает температуры от 280 до 400 K (5 точек), где теплоёмкость находится в промежутке от 25,75 до 26,56 $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а КОТР от 26,67 до 27,75 10^{-6} K^{-1} .
3. В данной области корреляционная зависимость снова приобретает линейный вид, температурный диапазон от 450 до 2041 K (33 точек) где теплоёмкость находится в промежутке от 26,84 до 37,314 $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а КОТР от 28,195 до 46,521 10^{-6} K^{-1} .

Далее, с помощью функции «поиск решения» в MS Excel были рассчитаны все коэффициенты для указанной модели.

Рассмотрим первую, низкотемпературную область. Для этой области

было получено уравнение регрессии $y = k_1x = 1,038x$ и построен её график.

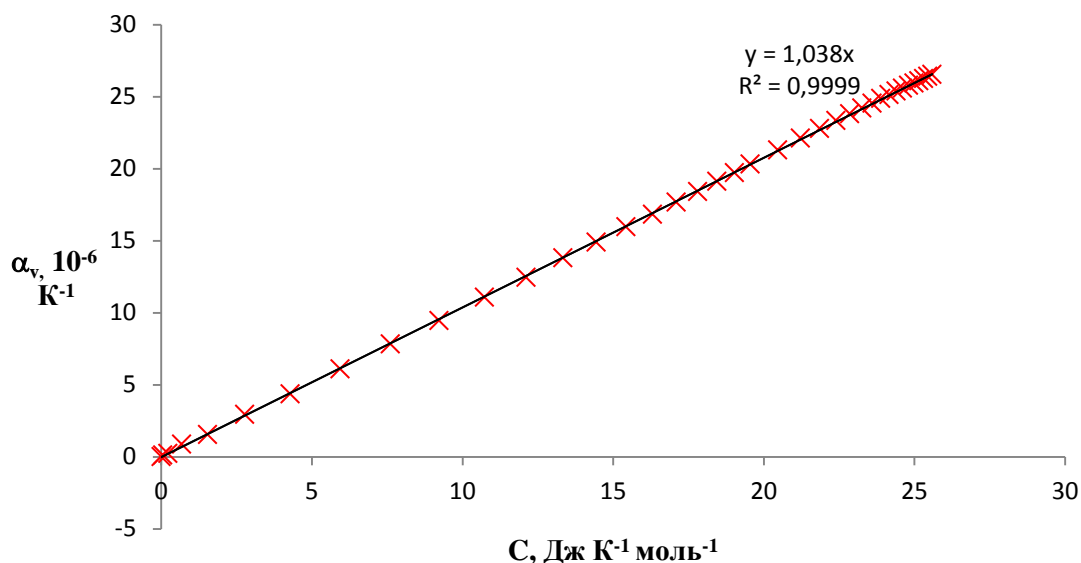


Рис. 11. Прямая линия – график полученного уравнения регрессии. Крестиками обозначена корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости платины в области температур от 0 до 270 К.

Теперь необходимо оценить надежность полученного уравнения регрессии. Проведем оценку статистической значимости, полученной линейной модели с использованием F -критерия Фишера. Для этого была выдвинута нулевая гипотеза о том, что уравнение в целом статистически незначимо: $H_0: R^2=0$ на уровне значимости $\alpha=0,05$. Далее был найден коэффициент детерминации $R^2 = \frac{k_{1y}^2}{k_{11}k_{yy}} = 0,999$ и определено фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = \frac{R^2}{1-R^2} \frac{(n-m-1)}{m} = 624216,8$, где $m=1$ для парной регрессии. По таблице распределения Фишера находим $F_{\text{табл}}$: $F_{\text{табл}} = F_{1-\alpha}(m, n - m - 1) = F_{0,95}(1,36) = 4,12$. Поскольку фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, то нулевая гипотеза отклоняется и с вероятностью (0,95) принимается альтернативная гипотеза о статистической значимости уравнения в целом.

Так же вычислим стандартную ошибку регрессии s и стандартные ошибки коэффициентов регрессии s_1 и s_0 : $s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{n(k_{yy}-bk_{1y})}{n-2}} = 0,0706$

$s_1 = \frac{s}{\sqrt{nk_{11}}} = 0,0013$; $s_0 = s_1\sqrt{x^2} = 0,024$. Стандартная ошибка является оценкой среднего квадратичного отклонения коэффициента регрессии от его истинного значения. Сравнивая значение стандартной ошибки коэффициента регрессии с его стандартной ошибкой, можно судить о значимости коэффициента. Следовательно, коэффициенты регрессии статистически значимы.

Изучим вторую, «переходную» область.

Указанная область перехода от низко- к высокотемпературной области имеет квадратное уравнение, то есть

$$y = ax^2 + bx + c.$$

Коэффициенты уравнения для этой области так же были найдены с помощью встроенной в MS Excel функции, «поиск решения».

$$y = 0,4985x^2 - 24,709x + 332,36$$

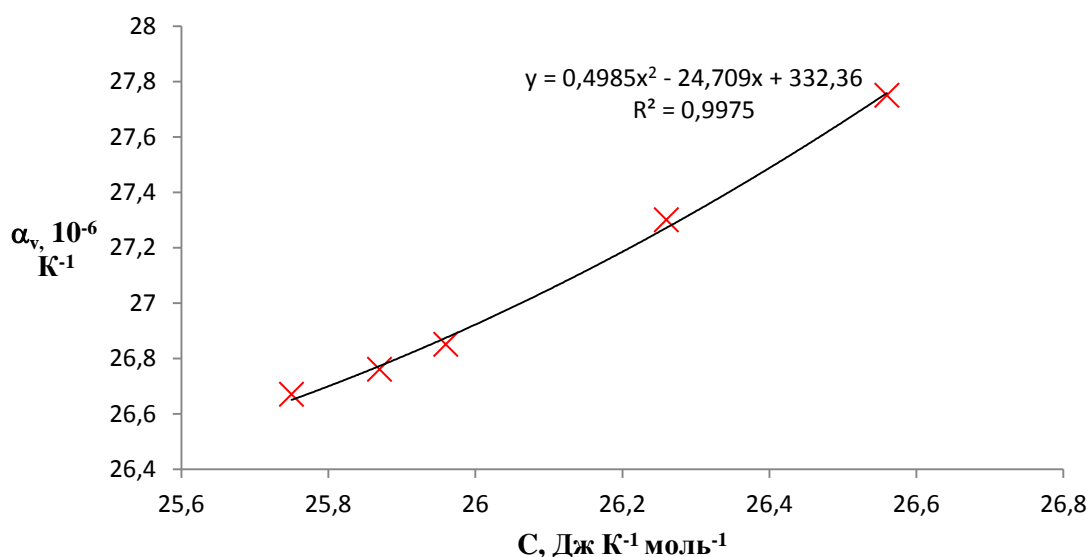


Рис. 12. Линия – график полученного уравнения регрессии. Крестиками обозначена корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости платины в области температур от 280 до 400 K.

Оценим полученное уравнение с использованием F -критерия Фишера. Для этого была выдвинута нулевая гипотеза о том, что уравнение в целом статистически незначимо: $H_0: R^2=0$ на уровне значимости $\alpha=0,05$. Далее был

найден коэффициент детерминации $R^2 = 0,999$ и определено фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 171220,8$. По таблице распределения Фишера было найдено $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,3) = 10,13$. Поскольку фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, то нулевая гипотеза отклоняется и с вероятностью $(0,95)$ принимается альтернативная гипотеза о статистической значимости уравнения в целом.

Рассмотрим третью, высокотемпературную область. Для этой области было получено уравнение регрессии $y = k_{II}x + d = 1,806x - 20,371$, и построен её график.

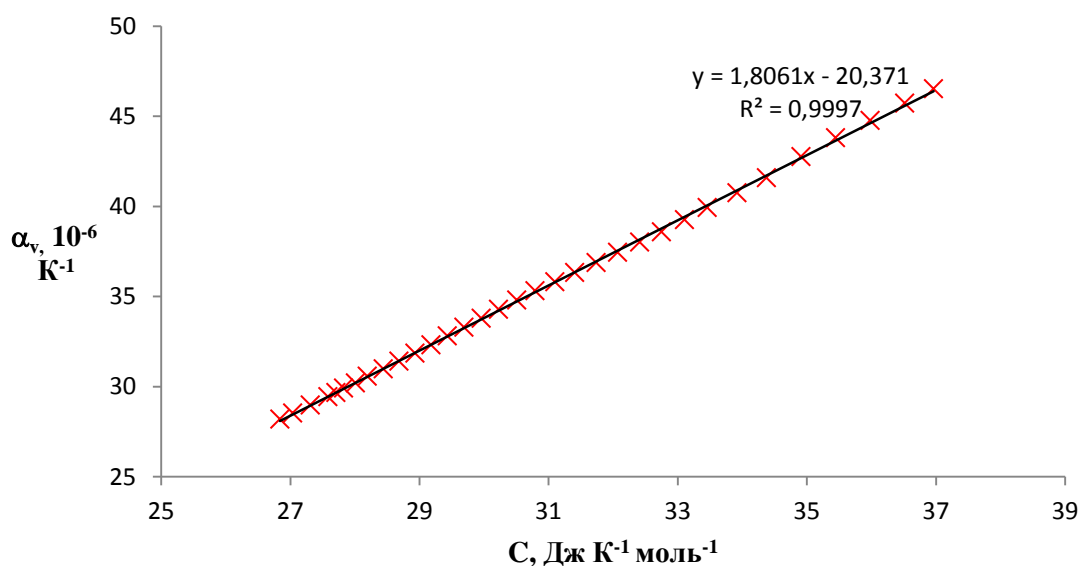


Рис. 13. Прямая линия – график полученного уравнения регрессии. Крестиками обозначена корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости платины в области температур от 450 до 2041 К.

Проведем оценку статистической значимости, полученной парной линейной модели с использованием F -критерия Фишера. Для этого была выдвинута нулевая гипотеза о том, что уравнение в целом статистически незначимо: $H_0: R^2=0$ на уровне значимости $\alpha=0,05$. Далее был найден коэффициент детерминации $R^2 = 0,999$ и определено фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 101230,4$. По таблице распределения Фишера было найдено $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,31) = 4,17$. Поскольку фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, то нулевая гипотеза отклоняется и с вероятностью $(0,95)$ принимается

альтернативная гипотеза о статистической значимости уравнения в целом.

Так же вычислим стандартную ошибку регрессии s и стандартные ошибки коэффициентов регрессии s_1 и s_0 : $s = 0,0958$; $s_1 = 0,0056$; $s_0 = 0,1766$. Стандартная ошибка является оценкой среднего квадратичного отклонения коэффициента регрессии от его истинного значения. Сравнивая значение стандартной ошибки коэффициента регрессии с его стандартной ошибкой, можно сказать, что коэффициенты регрессии статистически значимы.

По полученным уравнениям были рассчитаны модельные значения КОТР $\alpha_v(T)$. То есть, построена «би-линейная» модель корреляционной зависимости $\alpha_v(C)$ для платины:

$$Y(X) = \begin{cases} 1,038x, & \text{в области I: } 0 \leq X \leq 270 \text{ K;} \\ 0,4985x^2 - 24,709x + 332,36, & \text{в области II: } 280 \leq X \leq 400 \text{ K;} \\ 1,8061x - 20,371, & \text{в области III: } 450 \leq X \leq 2041 \text{ K.} \end{cases}$$

, со стандартной ошибкой регрессии

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2}{n - m - 1}} = 0,0986,$$

которая говорит о незначительном разбросе данных наблюдений $\alpha_v(T)$ от смоделированных значений, следовательно, гипотеза о значимости «би-линейной» модели принимается.

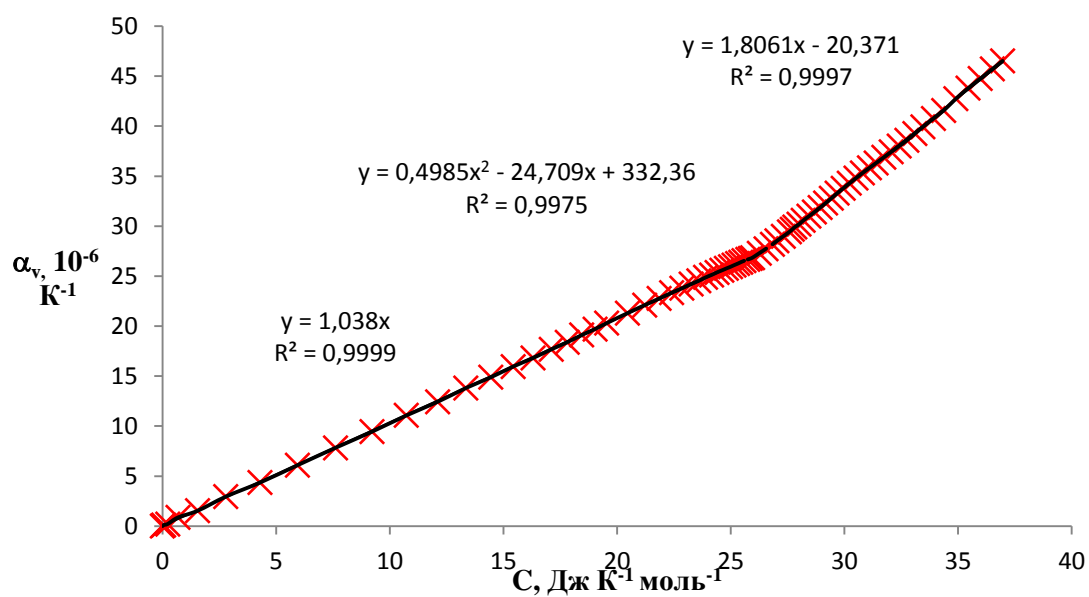


Рис. 14 Линия – график полученных уравнений регрессии. Крестиками обозначена корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости платины в области температур от 0 до 2041 К.

2.3 *Корреляционный и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам металлов группы платина: Pd и Rh.*

В данной работе будет выполнен анализ данных термодинамических свойств палладия(Pd) и родия(Rh) по методике, проведения статистического и корреляционного анализа данных на примере термодинамических свойств платины, подробно описанной в предыдущем параграфе.

Палладий(Pd)

По $C(T)$ палладия было найдено семь первоисточников [24, 16, 15, 22, 50, 1, 21] (около 374 точек), в диапазоне 86 лет, датируемых 1930 - 2016-ми годами. На рисунке 15 представлена температурная зависимость теплоёмкости платины $C(T)$. На графике видно, что данные найденных первоисточников в низкотемпературной области 0 – 300К хорошо согласуются между собой. В более высоком диапазоне температур заметны расхождения эмпирических данных, это свидетельствует о том, что теплоемкость палладия изучена не до конца, и для уточнения данных нужны дополнительные исследования. Трендовая линия (график 8) на рисунке 15, представляет собой усредненные и сглаженные эмпирические данные исследований разных авторов по теплоемкости $C(T)$, вплоть до точки плавления.

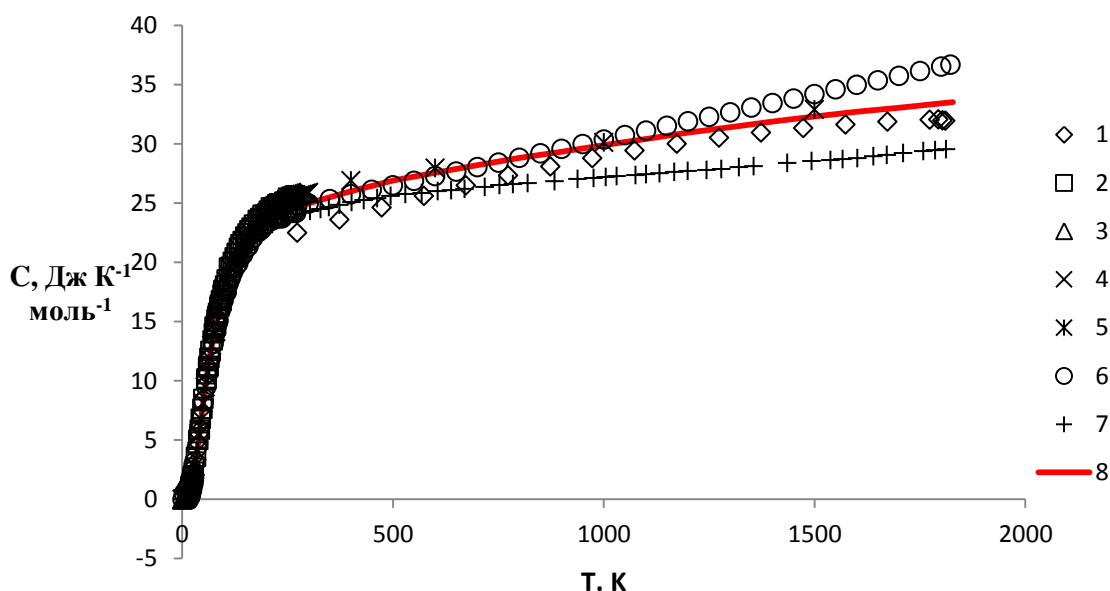


Рис. 15. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ палладия в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [24], 2 – [16], 3 – [15], 4 – [22], 5 – [50], 6 – [1], 7 – [21], 8 (сплошная линия) – тренд.

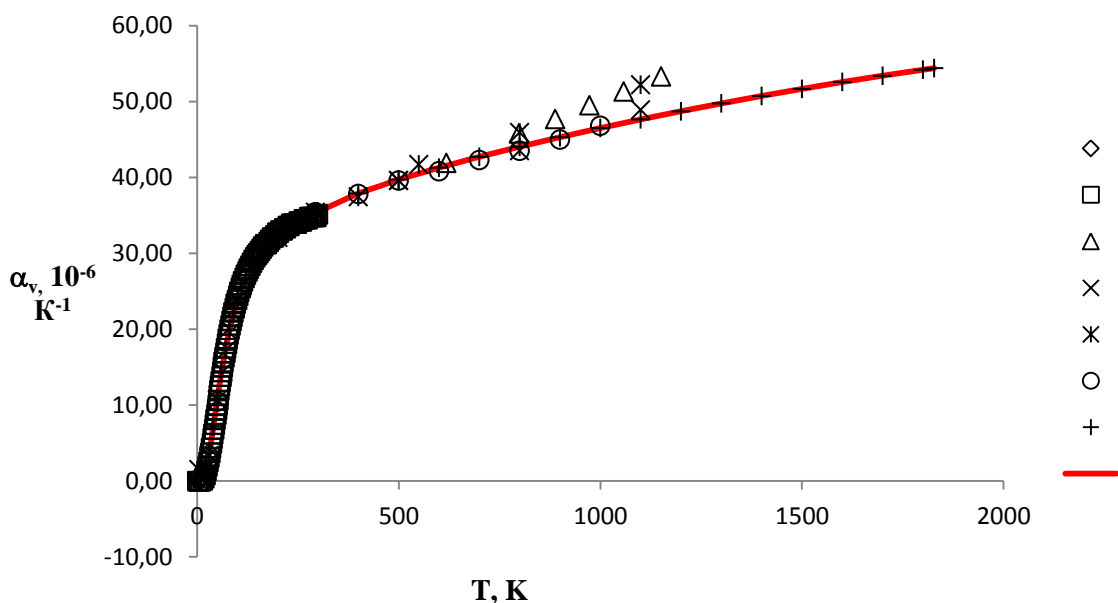


Рис. 16. Температурная зависимость КОТР $\alpha_v(T)$ палладия. Символы – первичные данные разных авторов: 1 – [25], 2 – [28], 3 – [18], 4 – [30], 5 – [50], 6 – [3], 7 – [5], 8 (сплошная линия) – тренд.

Так же было найдено семь первоисточников по коэффициенту теплового расширения $\alpha_v(T)$ [25, 28, 18, 30, 50, 3, 5] (приблизительно 195 точек), работы были выполнены в период 1942 – 2012 гг. В целом данные авторов хорошо согласуются между собой, за исключением некоторых значений области температур от 800 до 1151 К, которые не были учтены при

построении линии тренда. В области высоких температур требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований. Трендовая линия (график 8) на рисунке 16, представляет собой усредненные и сглаженные эмпирические данные исследований разных авторов по КОТР $\alpha_v(T)$, вплоть до точки плавления.

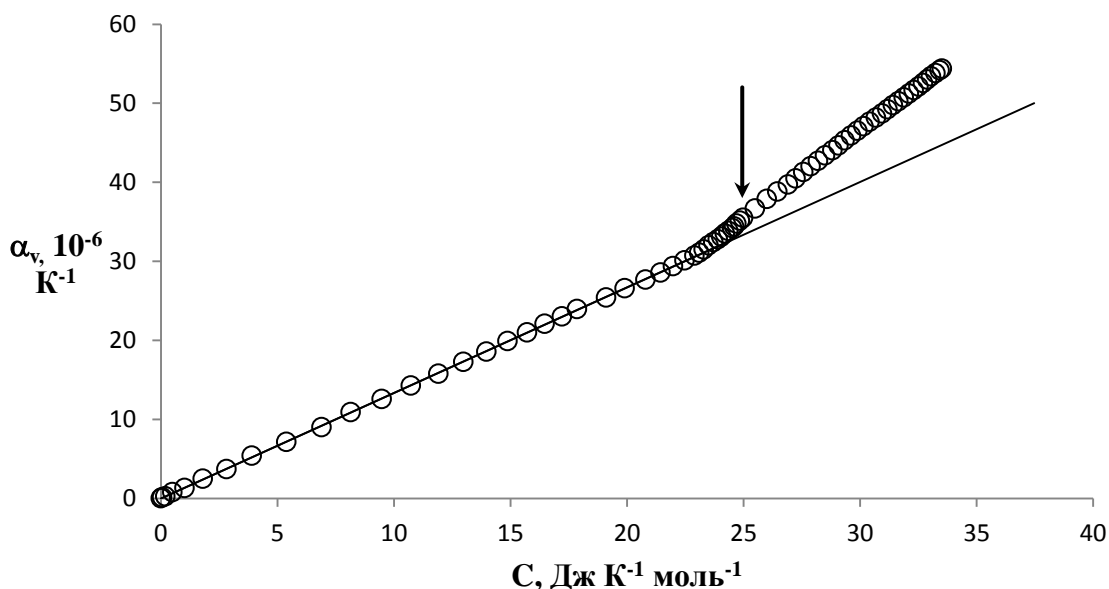


Рис. 17. Корреляционная зависимость КТР и теплоёмкости $\alpha_v(C)$ палладия. Приведены сглаженные значения КТР и теплоёмкости; прямая линия – линейная регрессия зависимости $\alpha_{vlin}(C)$. Область линейности маркирована крестиками. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоёмкости.

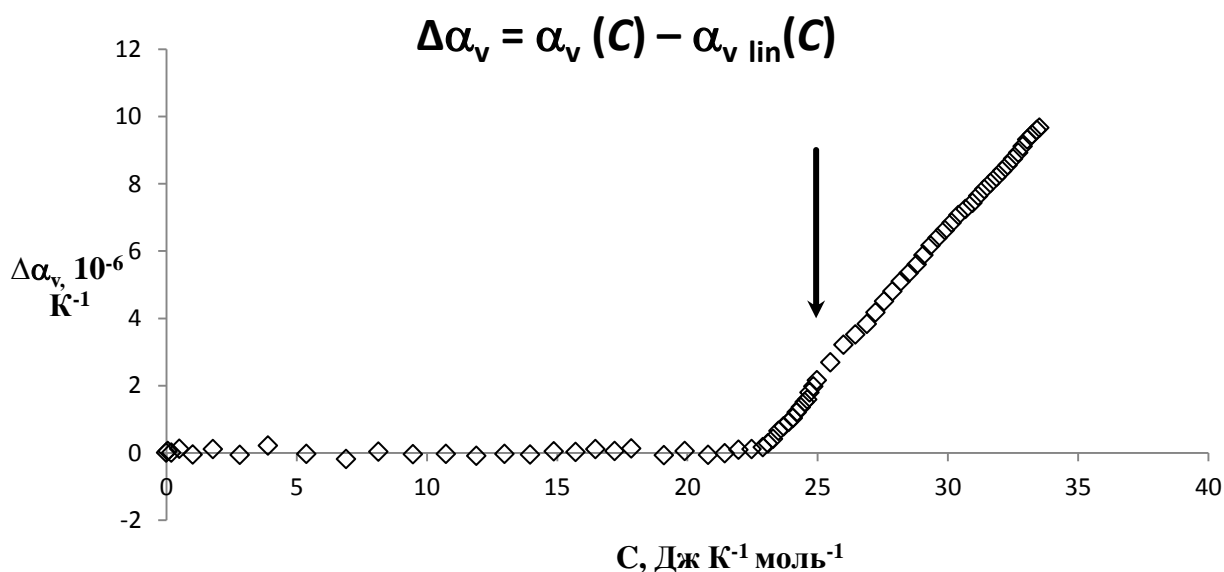


Рис. 18. Корреляционная зависимость разности КТР и теплоёмкости $\alpha_v(C)$ палладия, где $\Delta\alpha_v(C) = \alpha_v(C) - \alpha_{vlin}(C)$. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоёмкости.

На рисунке 17 показана корреляционная зависимость, где усредненные и сглаженные значения КОТР и молярной теплоемкости палладия взяты в соответствующих температурных точках, по оси абсцисс идут значения $C(T)$, а по оси ординат КОТР $\alpha_v(T)$. В области температур $0 < T \leq 160$ К, для которой теплоемкость палладия $0 < C \leq 22,47$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР $0 < \alpha_v \leq 30,09 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, зависимость $\alpha_v(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0,9999$, $n = 27$ точек).

В области достижения теплоёмкостью палладия классического предела Дюлонга и Пти $3R \approx 24,943$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, что соответствует температуре Дебая $\theta \sim 230$ К, наблюдается характерное изменение корреляционной зависимости $\alpha_v(C)$: излом вверх, выше которого зависимость $\alpha_v(C)$ является почти линейной или близкой к ней с большим угловым коэффициентом. Это хорошо видно на рис. 18, предоставляющий разностную диаграмму $\Delta\alpha_v(C) = \alpha_v(C) - \alpha_{vlin}(C)$.

Вслед за тем была построена «би-линейная» модель МНК для корреляционной зависимости КОТР и теплоёмкости палладия, и выдвинута гипотеза, что эмпирические данные $y_i(x_i)$ соответствуют «би-линейной» теоретической модели $Y(X)$. Для этого усредненные данные были разделены на 3 области:

1. Корреляционная зависимость низкотемпературных значений КОТР и теплоёмкости имеет линейный характер. Захватывает диапазон температур от 0 до 160 К (27 точек), на котором теплоемкость палладия $0 < C \leq 22,47$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР $0 < \alpha_v \leq 30,09 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.
2. «Переходный» не линейный вид корреляционной зависимости, который охватывает температуры от 170 до 300 К (14 точек), где теплоёмкость находится в промежутке от 22,9 до 24,98 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР от 30,72 до $35,49 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

3. В данной области корреляционная зависимость снова приобретает линейный вид, температурный диапазон от 350 до 1828 К (31 точек) где теплоёмкость находится в промежутке от 25,48 до 33,51 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР от 36,69 до 54,39 10⁻⁶ К⁻¹.

Далее, с помощью функции «поиск решения» в MS Excel были рассчитаны все коэффициенты для указанной модели.

Рассмотрим первую, низкотемпературную область. Для этой области было получено уравнение регрессии $y = 1,3351x$.

Оценим полученную парную линейную модель с использованием F -критерия Фишера. Найдя фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 365181,5$ и сравнив его с $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,25) = 4,24$ получаем, что фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, т.е. с вероятностью (0,95) уравнение статистически значимо.

Так же вычислим стандартную ошибку регрессии s и стандартные ошибки коэффициентов регрессии s_1 и s_0 : $s = 0,0882$; $s_1 = 0,0022$; $s_0 = 0,0296$. Следовательно, коэффициенты регрессии статистически значимы.

Изучим вторую, «переходную» область.

Указанная область перехода от низко- к высокотемпературной области имеет квадратное уравнение, то есть

$$y = ax^2 + bx + c.$$

Коэффициенты уравнения для этой области были найдены с помощью встроенной в MS Excel функции, «поиск решения».

$$y = 0,1933x^2 - 6,9888x + 89,397$$

Оценим полученную парную линейную модель с использованием F -критерия Фишера. Найдя фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 22919,2$ и сравнив его с $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,14) = 4,60$ получаем, что фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, т.е. с вероятностью (0,95) уравнение статистически значимо.

Рассмотрим третью, высокотемпературную область.

Для данной области было получено уравнение регрессии

$$y = 2,199x - 19,321.$$

Оценим полученную парную линейную модель с использованием F -критерия Фишера. Найдя фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 265335,7$ и сравнив его с $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,29) = 4,18$ $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, получаем, что фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, т.е. с вероятностью $(0,95)$ уравнение статистически значимо.

Так же вычислим стандартную ошибку регрессии s и стандартные ошибки коэффициентов регрессии s_1 и s_0 : $s = 0,0558$

$s_1 = 0,0042$; $s_0 = 0,1291$. Следовательно, коэффициенты регрессии статистически значимы.

По полученным уравнениям были рассчитаны модельные значения КОТР $\alpha_v(T)$. То есть, построена «би-линейная» модель корреляционной зависимости $\alpha(C)$ для палладия:

$$Y(X) = \begin{cases} 1,3351x, & \text{в области I: } 0 \leq X \leq 160 \text{ K;} \\ 0,1933x^2 - 6,9888x + 89,397, & \text{в области II: } 170 \leq X \leq 300 \text{ K;} \\ 1,8061x - 20,371, & \text{в области III: } 350 \leq X \leq 1828 \text{ K.} \end{cases}$$

, со стандартной ошибкой регрессии

$$s = 0,21904,$$

которая говорит о незначительном разбросе данных наблюдений $\alpha_v(T)$ от смоделированных значений, следовательно, гипотеза о значимости «би-линейной» модели принимается.

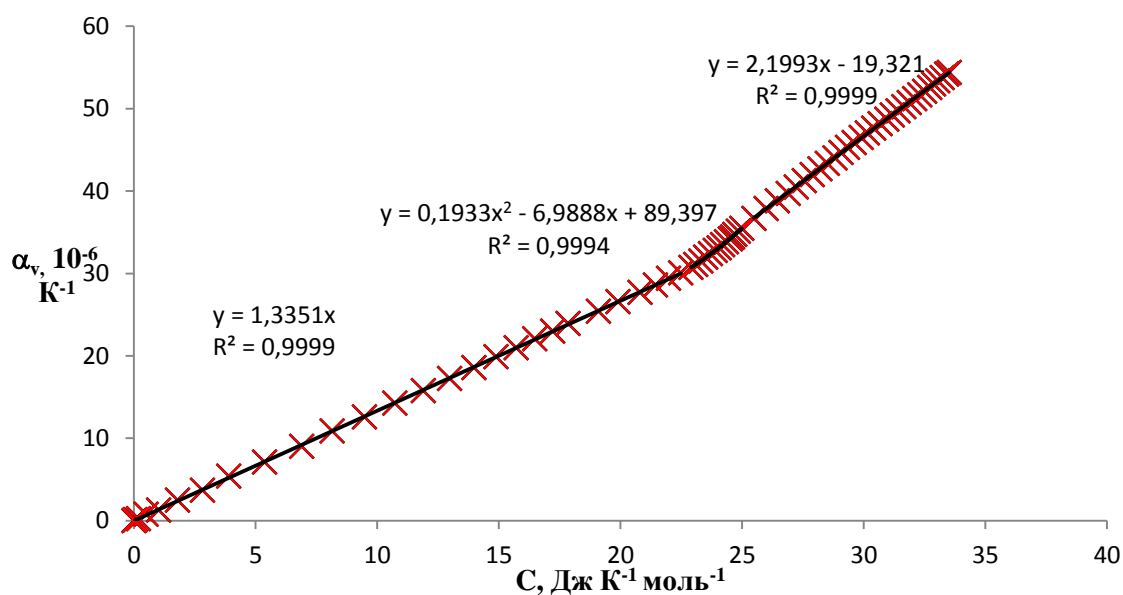


Рис. 19. Линия – график полученных уравнений регрессии. Крестиками обозначена корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости палладия в области температур от 0 до 1828 К.

Родий(Rh)

На рисунке 20 показана температурная зависимость теплоёмкости родия. Было найдено 10 работ (приблизительно 282 точки) [23, 17,49, 70, 22, 52, 66, 47, 9, 29] , в которых исследования проводились в 1932 – 2003гг. Как видно из графика, в области температур от 1500К до точки плавления наблюдается значительный разброс данных некоторых авторов, так же от точки 673К значения первоисточника [52] сильно отклоняются от общей линии тренда. В области низких температур данные хорошо согласуются между собой и хорошо представляют линию тренда.

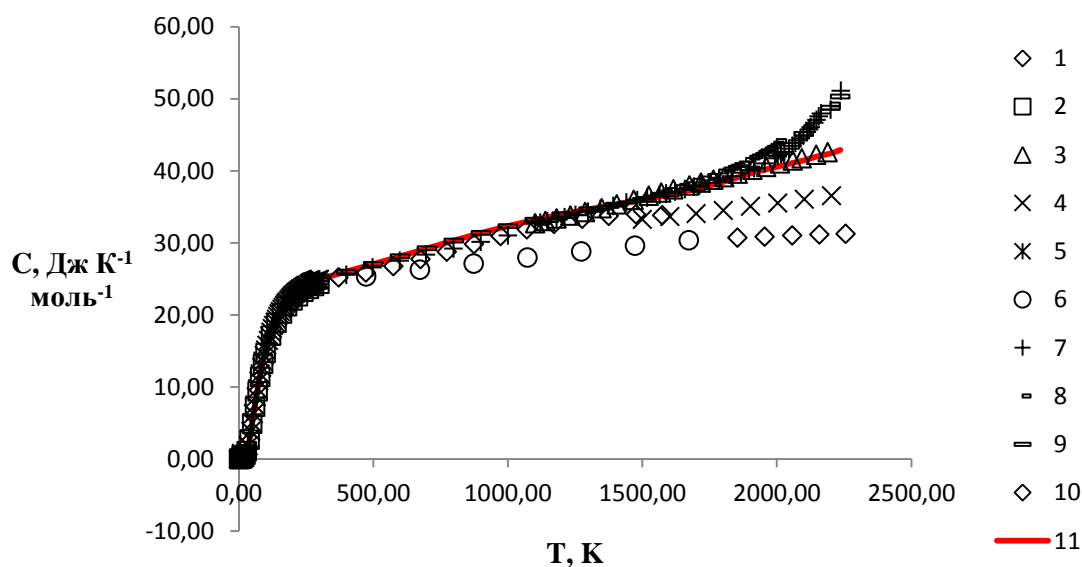


Рис. 20. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ родия в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [23], 2 – [17], 3 – [49], 4 – [70], 5 – [22], 6 – [52], 7 – [66], 8 – [47], 9 – [9], 10 – [29], 11 (сплошная линия) – тренд.

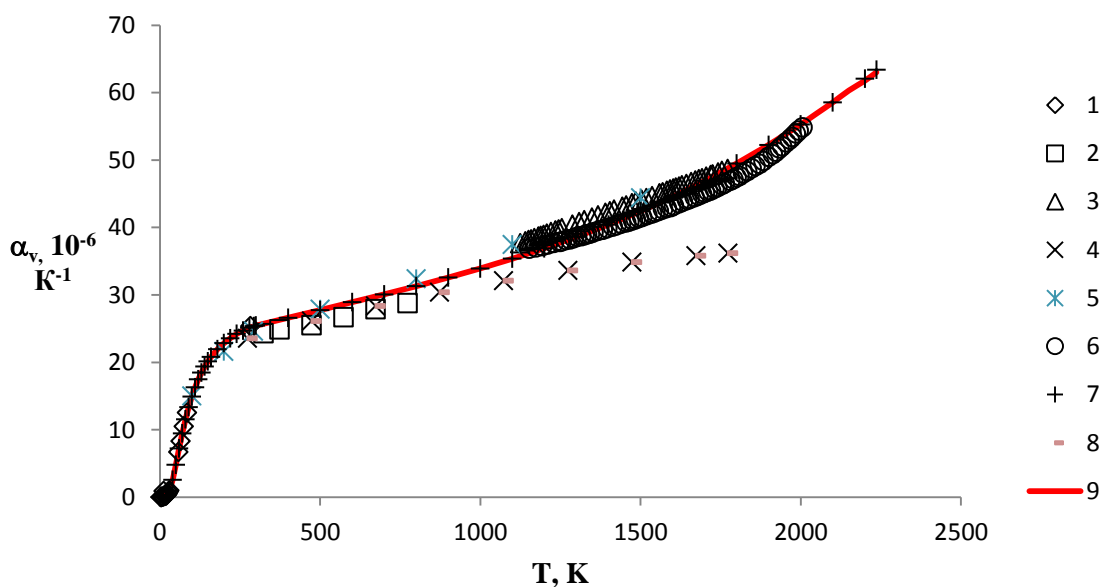


Рис. 21. Температурная зависимость КОТР $\alpha_v(T)$ родия. Символы – первичные данные разных авторов: 1 – [25], 2 – [27], 3 – [49], 4 – [52], 5 – [30], 6 – [47], 7 – [4], 8 – [44], 9 (сплошная линия) – тренд.

По коэффициенту объемного теплового расширения родия было найдено восемь первоисточников (приблизительно 213 точек) [25, 27, 49, 52, 30, 47, 4, 44] в которых исследования проводились с 1930 до 2009 года, и которые представлены на рис. 21. Видно, что в целом данные между собой согласованы довольно хорошо, за исключением двух наборов данных,

«выпадающих» из наблюдаемой трендовой линии.

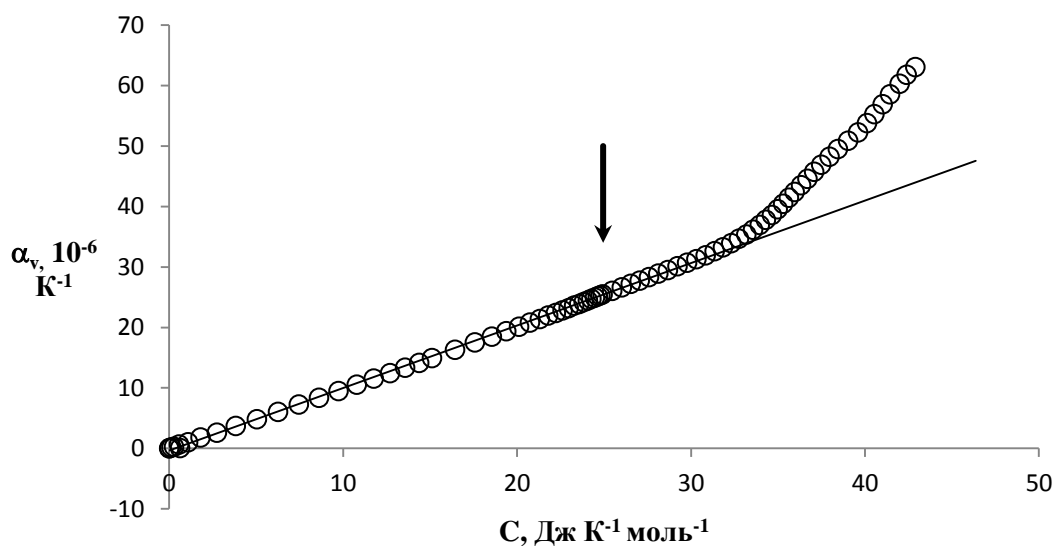


Рис. 22. Корреляционная зависимость КТР и теплоёмкости $\alpha_v(C)$ родия. Приведены сглаженные значения КТР и теплоёмкости; прямая линия – линейная регрессия зависимости $\alpha_{vlin}(C)$. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоёмкости.

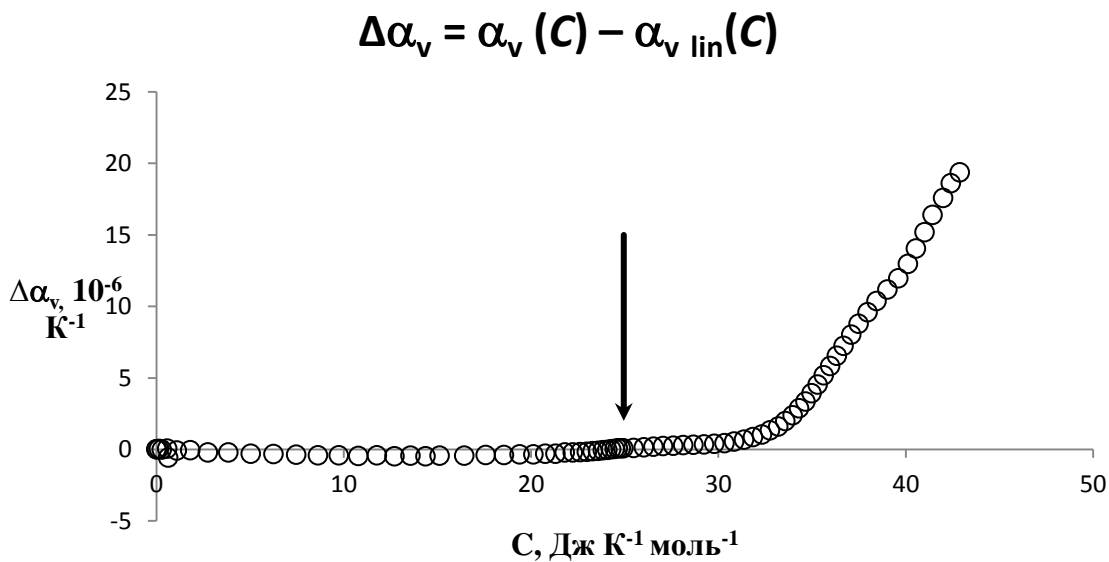


Рис. 23. Корреляционная зависимость разности КТР и теплоёмкости $\alpha_v(C)$ родия, где $\Delta\alpha_v(C) = \alpha_v(C) - \alpha_{vlin}(C)$. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоёмкости.

На рисунке 22 показана корреляционная зависимость, где усредненные и сглаженные значения КОТР и молярной теплоемкости родия взяты в соответствующих температурных точках, по оси абсцисс идут значения

$C(T)$, а по оси ординат КОТР $\alpha_v(T)$. В области температур $0 < T \leq 800$ К, для которой теплоемкость родия $0 < C \leq 30,32$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР $0 < \alpha_v \leq 31,29 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, зависимость $\alpha_v(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0,9994$, $n = 51$ точек).

В области достижения теплоёмкостью родия классического предела Дюлонга и Пти $3R \approx 24,943$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, что соответствует температуре Дебая $\theta \sim 230$ К, наблюдается характерное изменение корреляционной зависимости $\alpha_v(C)$: излом вверх, выше которого зависимость $\alpha_v(C)$ является почти линейной или близкой к ней с большим угловым коэффициентом. Это хорошо видно на рис. 23, предоставляющий разностную диаграмму $\Delta\alpha_v(C) = \alpha_v(C) - \alpha_{vlin}(C)$.

Следом была построена «би-линейная» модель МНК для корреляционной зависимости КОТР и теплоёмкости родия, и выдвинута гипотеза, что эмпирические данные $y_i(x_i)$ соответствуют «би-линейной» теоретической модели $Y(X)$. Для этого усредненные данные были разделены на 3 области:

1. Корреляционная зависимость низкотемпературных значений КОТР и теплоёмкости имеет линейный характер. Захватывает диапазон температур от 0 до 800 К (51 точек), на котором теплоемкость родия $0 < C \leq 30,32$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР $0 < \alpha_v \leq 31,29 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.
2. «Переходный» не линейный вид корреляционной зависимости, который охватывает температуры от 850 до 1200 К (8 точек), где теплоёмкость находится в промежутке от 30,84 до 33,95 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР от 31,93 до 36,93 10^{-6} К⁻¹.
3. В данной области корреляционная зависимость снова приобретает линейный вид, температурный диапазон от 1250 до 2236 К (21 точек) где теплоёмкость находится в промежутке от 34,30 до 42,89 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а КОТР от 37,77 до 63,02 10^{-6} К⁻¹.

Далее, с помощью функции «поиск решения» в MS Excel были рассчитаны все коэффициенты для указанной модели.

Рассмотрим первую, низкотемпературную область. Для этой области было получено уравнение регрессии $y = 1,0154x$.

Оценим полученную парную линейную модель с использованием F -критерия Фишера. Найдя фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 93556,4$ и сравнив его с $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,51) = 4,03$ получаем, что фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, т.е. с вероятностью (0,95) уравнение статистически значимо.

Так же вычислим стандартную ошибку регрессии s и стандартные ошибки коэффициентов регрессии s_1 и s_0 : $s = 0,2371$

$s_1 = 0,0033$; $s_0 = 0,0650$. Следовательно, коэффициенты регрессии статистически значимы.

Изучим вторую, «переходную» область.

Указанная область перехода от низко- к высокотемпературной области имеет квадратное уравнение, то есть

$$y = ax^2 + bx + c.$$

Коэффициенты уравнения для этой области были найдены с помощью встроенной в MS Excel функции, «поиск решения».

$$y = 0,1534x^2 - 8,3477x + 143,51$$

Оценим полученную модель с использованием F -критерия Фишера. Найдя фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 13718,6$ и сравнив его с $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,6) = 5,99$ получаем, что фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, т.е. с вероятностью (0,95) уравнение статистически значимо.

Рассмотрим третью, высокотемпературную область.

Для данной области было получено уравнение регрессии

$$y = 2,919x - 62,635.$$

Оценим полученную парную линейную модель с использованием F -критерия Фишера. Найдя фактическое значение F -критерия: $F_{\text{набл}} = 10718,8$ и сравнив его с $F_{\text{табл}} = F_{0,95}(1,29) = 4,38$ получаем, что фактическое значение $F_{\text{набл}} > F_{\text{табл}}$, т.е. с вероятностью (0,95) уравнение статистически значимо.

Так же вычислим стандартную ошибку регрессии s и стандартные ошибки коэффициентов регрессии s_1 и s_0 : $s = 0,3454$; $s_1 = 0,0281$; $s_0 = 1,0820$. Следовательно, коэффициенты регрессии статистически значимы.

По полученным уравнениям были рассчитаны модельные значения КОТР $\alpha_v(T)$. То есть, построена «би-линейная» модель корреляционной зависимости $\alpha_v(C)$ для родия:

$$Y(X) = \begin{cases} 1,0154x, & \text{в области I: } 0 \leq X \leq 800 \text{ K;} \\ 0,1534x^2 - 8,3477x + 143,51, & \text{в области II: } 850 \leq X \leq 1200 \text{ K;} \\ 2,9194x - 62,635, & \text{в области III: } 1250 \leq X \leq 2236 \text{ K.} \end{cases}$$

, со стандартной ошибкой регрессии

$$s = 0,4537,$$

которая говорит о незначительном разбросе данных наблюдений $\alpha_v(T)$ от смоделированных значений, следовательно, гипотеза о значимости «би-линейной» модели принимается.

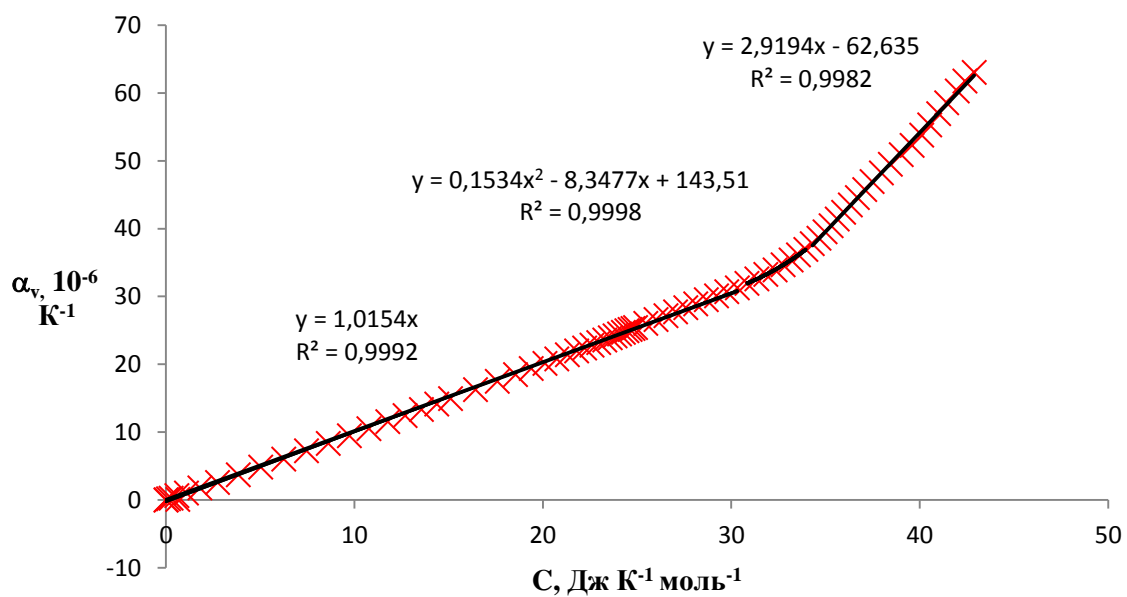


Рис. 24. Линия – график полученных уравнений регрессии. Крестиками обозначена корреляционная зависимость КОТР и теплоёмкости родия в области температур от 0 до 2236 К.

Заключение

В ходе выполнения настоящей выпускной квалификационной работы получили развитие указанные во Введении и др. общепрофессиональные и профессиональные компетенции автора в области прикладной математики и информатики, как результат решения задач исследования.

Проанализирована литература, касающаяся методов и средств поиска, обработки и анализа статистических данных.

Освоены необходимые статистические инструменты обработки данных, в частности, построение эмпирических температурных зависимостей теплоемкости и КТР объектов изучения; усреднение первичных значений теплоемкости и КТР с оценкой СКО; метод наименьших квадратов (МНК); построение сглаживающей линии тренда; корреляционный анализ; оценка полученной модели с помощью F -статистики.

В качестве основного инструмента обработки и анализа статистических данных, был выбран электронный табличный процессор MS Excel, являющийся одним из наиболее популярных и востребованных программных продуктов компании Microsoft благодаря удобству и сравнительной простоте в использовании. Выбор обоснован и тем, что для MS Excel существует множество руководств, дающих современное доступное и обстоятельное описание работы с ним.

Металлы группы платина имеют многочисленные технологические применения; они рассматриваются также как удобные модельные объекты. Экспериментальные и теоретические исследования теплофизических и др. свойств, наиболее интенсивные в первой половине прошлого столетия, продолжают до сих пор. Вместе с тем, ряд важных термодинамических свойств изучен все еще недостаточно. В частности, это относится и к таким базовым термодинамическим свойствам, какими являются теплоемкость $C(T)$ и объемный коэффициент теплового расширения $\alpha_v(T)$.

Поиск необходимой первичной информации осуществлялся в Сети с помощью информационно-поисковых систем, главным образом, Google. Из имеющихся первоисточников данных была составлена единая таблица, отсортировав данные по температуре в которой, был получен спектр значений, соответствующий каждому термодинамическому свойству. Корреляцию этих свойств можно изучать лишь при условии совпадения табличных температурных точек для $C(T)$ и $\alpha_v(T)$. Имеющиеся данные фиксировались в MS Excel, для наглядности нанесены на диаграммы. Информация о самих оригинальных работах, их аннотации хранились в MS Word. По мере накопления достаточного количества табличных данных формировалось и уточнялось представление о трендовой температурной зависимости конкретного свойства. Оценить трендовую зависимость можно визуально, по степени соответствия эмпирическим данным, а так же соотнести с построенной моделью.

Так же были построены «би-линейные» модели для каждого из веществ и подтверждены гипотезы о значимости полученных моделей

Гипотеза работы на примере металлов группы платины подтверждена: между изученными термодинамическими свойствами (теплоемкость, КОТР) каждого представителя семейства, прослеживается вполне четкая «би-линейная» связь с изломом вверх, соответствующим достижению теплоемкостью классического предела Дюлонга и Пти.

Таким образом, при подготовке настоящей ВКР поставленные задачи решены, цель, состоящая в завершении учебной работы по развитию профессионально значимых компетенций автора, достигнута.

Библиографический список

1. Abu-eishah S. I., Haddad Y., Solieman A., Bajbouj A. A new correlation for the specific heat of metals, metal oxides and metal fluorides as a function of temperature // Latin American Applied Research. 2004. №34. С. 257-265.
2. ADRIAN H. S. The heat capacity of platinum at high temperatures // J. Chem. Thermodynamics. 1975. №7. С. 383-387.
3. Anthony F. S., Michael V. M. Nonporous Inorganic Membranes: For Chemical Processing. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. 291 с.
4. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Rhodium // Platinum Metals Rev.. 1997. №41. С. 184 - 189.
5. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Palladium // Platinum Metals Rev.. 2012. №56. С. 181–189.
6. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Platinum // Platinum Metals Rev. 1997. №41. С. 12-21.
7. Arblaster J. W. The Thermodynamic Properties of Platinum // Platinum Metals Rev. 2005. №49. С. 141–149.
8. Arblaster J. W. The Thermodynamic Properties of Platinum on ITS-90 // Platinum Metals Rev.. 1994. №38. С. 119-125.
9. Arblaster J.W. The Thermodynamic Properties Of Rhodium ON ITS-90 // Calphad. 1995. №3. С. 357-364.
10. BERG W. T. THE LOW TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF PLATINUM // J. Phys. Chem. Solids. 1969. №30. С. 69-72.
11. Bodryakov V. Yu. Specific Heat and Thermal Expansion of Refractory Nonmetal: CaO // Open Sci. J. Mod. Phys. 2015. V. 2. N. 4. P. 50–54.
12. Bodryakov V. Yu. Thermodynamic Properties of Tantalum through the Whole Range of Solid State: Correlation Analysis and Self-Consistent Interpretation. Chapter 2 in the Book: R.M. Sultanov, U.M. Dzhemilev, V.Yu. Bodryakov, B.A. Greenberg, M.A. Ivanov, A.M. Patselov, A.V. Inozemtsev, M.S. Pushkin, S.V. Kuzmin, V.I. Lysak. “Tantalum: Geochemistry, Production and Potential

- Applications” / Ed. Harry Reyes. Hauppauge (NY, USA): Nova Science Publishers, Inc., 2015. – 189 p.
13. Bodryakov V. Yu.. On Correlation between Heat Capacity and Thermal Expansivity of Cubic Pt-Metals (Following to the John Arblaster’s Evaluations) // Open Sci. J. Mod. Phys. 2015. V. 2. N. 1. P. 10-13.
 14. Bodryakov V.Yu. Elastic Moduli and Related Thermodynamic Properties of Cryocrystalline Argon // Open Science Journal of Modern Physics. 2015. V. 2. Issue 6. P. 111-121.
 15. Boerstoei B. M., Zwart J. J., Hansen J. The Specific Heat Of Palladium, Platinum, Gold And Copper Below 30 K // Physica. 1971. №54. C. 442-458.
 16. Clusius K., Schachinger L. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung III. Elektronenwärme des Palladiums // Zeitschrift für Naturforschung. Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München, 1946. C. 90—97.
 17. Corruccini R. J., Gniewek J. J. Specific Heats and Enthalpies of Technical Solids at Low Temperatures. Washinton: National Bureau of Standards Monograph, 1960. 20 c.
 18. Dutta B. N., Dayal B. Lattice Constants and Thermal Expansion of Palladium and Tungsten up to 878 °C by X-Ray Method // phys. stat. sol. 1963. №3. C. 2253-2259.
 19. Edsinger R. E., Reilly M. L., Schooley J. F. Thermal Expansion of Platinum And Platinum-Rhodium Alloys // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1986. №6.
 20. Edwards J. E., Speiser R. T., Johnston H. L. High Temperature Structure and Thermal Expansion of Some Metals as Determined by X-Ray Diffraction Data. I. Platinum, Tantalum, Niobium, and Molybdenum // Journal of applied physics. 1951. №4. C. 424-428.
 21. Erhan E, Huseyin K Investigations of temperature dependences of electrical resistivity and specific heat capacity of metals // Physica B. 2016. №492. C. 7-10.

22. Furukawa T. G., Reilly L. M., Gallagher S. J. Critical Analysis of Heat-Capacity Data and Evaluation of Thermodynamic Properties of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, and Platinum from 0 to 300 K. A Survey of the Literature Data on Osmium // J. Phys. Chem. Ref.. 1974. №1.
23. Jaeger F. M. Rosenbohm E. La Determination Exacte Des Chaleurs Specifiques Vraies Du Tungstene, Du Rhodium, Du Palladium, Du Ruthenium, De L'osmium Et De L'iridium A Des Temperatures Entre // Groningen: Laboratory for Inorganic and Physical Chemistry of the University, 1932. C. 1 - 46.
24. Jaeger F. M., Rosenbohm E. The Exact Measurement of the Specific Heats of Solid Substances at High Temperatures. 111. The Specific Heats of Palladium and of Tungsten // Groningen: Laboratory for Inorganic and Physical Chemistry of the University., 1930.
25. KnowledgeDoor URL:
http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/linear_thermal_expansion_coefficient_part_2.html#palladium (дата обращения: 04.05.2017).
26. KnowledgeDoor URL:
http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/linear_thermal_expansion_coefficient_part_2.html#rhodium (дата обращения: 04.05.2017).
27. Lamont R. P. Burgess G. K. MELTING, MECHANICAL WORKING, AND SOME PHYSICAL PROPERTIES OF RHODIUM // Bureau of Standards Journal of Research. 1930. №3. C. 1029 - 1040.
28. Nix F. C., Macnair D. The Thermal Expansion of Pure Metals. II: Molybdenum, Palladium, Silver, Tantalum, Tungsten, Platinum, and Lead // PHYSICAL REVIEW. 1942. C. 74-78.
29. Paradis P. F., Ishikawa T., Yoda S. Thermophysical Property Measurements of Supercooled and Liquid Rhodium // International Journal of Thermophysics. 2003. №4. C. 1121–1136.

30. Specific heat capacities // Kaye&Laby URL: http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_6.html (дата обращения: 09.04.2017).
31. Башкатов А.Н., Бодряков В.Ю., Ушакова Л.Р. Формирование устойчивых самообразовательных и исследовательских компетенций у студентов вуза как «спусковой» механизм готовности выпускников к обучению в течение всей жизни / Материалы МНПК «Обучение в течение всей жизни: «LifeLongLearning: дополнительное образование как фактор личностного и профессионального развития»». Вып. 8. Екатеринбург: УрФУ, 9 – 10 апреля 2015 г., С. 33–42. [Сб. Трудов конференции. Вып. 8. Екатеринбург: ООО «ИПП» Макс-Инфо, 2015. – 301 с.]
32. Бодряков В. Ю. Корреляция коэффициента теплового расширения и теплоемкости кристалла инертного газа: криптон // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 65–68.
33. Бодряков В. Ю. О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоемкости кристалла аргона // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 11. С. 2279–2285.
34. Бодряков В. Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: Вольфрам // ТВТ. 2015. Т. 53. № 5. С. 676–682.
35. Бодряков В. Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 863–869.
36. Бодряков В. Ю., Быков А. А. Корреляционные характеристики температурного коэффициента объемного расширения и теплоемкости корунда // Стекло и Керамика. 2015. № 2. С. 30–33.
37. Бодряков В. Ю., Быков А. А. Особенность корреляционной зависимости объемного коэффициента теплового расширения свинца от его

- теплоемкости // Электронное научное издание «Актуальные инновационные исследования: наука и практика». 2014. №2. 9 с.
38. Бодряков В. Ю., Быков А. А. Особенность корреляционной зависимости объемного коэффициента теплового расширения алюминия от его теплоемкости // Электронное научное издание «Актуальные инновационные исследования: наука и практика». 2014. №1. 9 с.
39. Бодряков В. Ю., Карпова Е. В.. Применение корреляционного анализа для взаимосогласованной оценки коэффициента теплового расширения и теплоемкости огнеупорной керамики: MgO // Огнеупоры и Техническая Керамика. 2015. №10. С. 18–21.
40. Бодряков В. Ю., Ушакова Л. Р. Практический опыт формирования исследовательских компетенций студентов, обучающихся по направлению «01.03.02 – Прикладная математика и информатика» // Педагогическое образование в России. 2015. №7. С.172–181.
41. Бодряков В. Ю., Ушакова Л. Р. Практический опыт формирования исследовательских компетенций студентов, обучающихся по направлению «01.03.02 – прикладная математика и информатика». С. 31–40. В сб.: «Запад, Восток и Россия: История и историк в ситуации интердисциплинарности: Вопросы всеобщей истории»: Сборник научных и учеб. - метод. трудов (Ежегодник). Вып. 17 / Под ред. проф. В. Н. Земцова. – Екатеринбург: УрГПУ, 2015. Часть I. – 224 с.
42. Бодряков В. Ю., Ушакова Л. Р., Башкатов А. Н. Развитие исследовательских компетенций студентов как инструмент формирования высоких профессиональных качеств современного инженера / Материалы МНПК «Формирование инженерного мышления в процессе обучения», 7-8 апреля 2015 г., Екатеринбург: УрГПУ, 2015. [284 с.], С. 33–37.

43. Бодряков В. Ю.. О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоемкости криокристалла инертного газа ксенона // Неорганич. Матер. 2015. Т.51. №2. С.213-217.
44. Бухмиров В. В., Ракутина Д. В., Солнышкова Ю. С. Справочные материалы для решения задач по курсу «теплообмен». Иваново: 2009.
45. Васильева Е. В. Платина, ее сплавы и композиционные материалы. Москва: Металлургия, 1980.
46. Гармаш А. В. Лекция 12. Корреляционный анализ. Коэффициент корреляции // Статистика в аналитической химии URL: <http://chemstat.com.ru/node/12> (дата обращения: 06.05.2017).
47. Глазков С. Ю. Теплофизические свойства родия при высоких температурах // ТВТ. 1988. №3. С. 501 – 503.
48. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. Школа. – 1997. – 194 с.
49. Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1964. 187 с.
50. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
51. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов.. 6 изд. Москва: Металлургия, 1986.
52. Казанцев Е. Н. Промышленные печи. 2 изд. Москва: Металлургия, 1975.
53. Кокс Д., Снелл Э. Прикладная статистика: принципы и примеры. – М.: Мир. – 1984.
54. Кудрин Д. Ю., Мордяшов И. Н., Бодряков В. Ю. Корреляционная зависимость коэффициента объемного теплового расширения и теплоёмкости бериллия в твёрдом состоянии // Современные Тенденции Развития Науки И Производства. Кемерово: ЗапСибНЦ, 2016. С. 354 - 360.

55. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. Москва: Мир, 1978.
56. Марченков В. И. Ювелирное дело. 3 изд. Москва: Высшая школа, 1992. 256 с.
57. Мацкевич И. П., Свирид Г. П. Высшая математика. Теория вероятностей и математическая статистика. – Мн.: Высшая школа. – 1993
58. Метод наименьших квадратов // Semestr.RU URL: <http://math.semestr.ru/corel/linepar.php> (дата обращения: 16.05.2017).
59. Нименья И. Н. Статистика. Москва: Нева, Олма - Пресс, 2002.
60. Новицкий Л. А., Кожевников И. Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Москва: Машиностроение, 1975.
61. ПЛАТИНА свойства, добыча и применение // МИР ФИНАНСОВ URL: <http://mir-fin.ru/platina.html> (дата обращения: 28.04.2017).
62. Поисковые системы Интернета: Яндекс, Google, Rambler, Yahoo. Состав, функции, принцип работы // SEOnews URL: <https://www.seonews.ru/masterclasses/poiskovye-sistemy-interneta-yandeks-google-rambler-yahoo-sostav-funktsii/> (дата обращения: 06.05.2017).
63. Приказ Минобрнауки России "Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки «01.03.02 – Прикладная математика и информатика (уровень бакалавриата)»" от 14.04.2015 № 36844.
64. Применение платины // Библиотекарь Точка Ру URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-149-metalloizdeliya/150.htm> (дата обращения: 28.04.2017).
65. Применение статистики в жизни. Практическая польза статистики // URL: <http://reshit.ru/primenenie-statistiki-v-zhizni-prakticheskaya-polza-statistiki> (дата обращения: 08.04.2017).
66. Раманаускас Г. Р., Чеховской В. Я., Тарасов В. Д. ТВТ. 1986. №26. С. 1227.

67. Старикова Т. Т., Троценко Л. С. Высшая математика. Математическая статистика. – Красноярск: СибГТУ. 2002.
68. Ушакова Л. Р., Бодряков В. Ю. ИКТ как эффективный инструмент формирования и развития профессионально значимых компетенций студентов – прикладников в области поиска, анализа и интерпретации статистической информации. С. 110–116. В межвузовском сб. научных работ «Актуальные вопросы преподавания математики, информатики и информационных технологий». Екатеринбург: УрГПУ, 2016. – 294 с.
69. Фёрстер Э., Рёнц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. Руководство для экономистов. Перевод с немецкого и предисловие В. М. Ивановой, М.: Финансы и статистика, 1983. – 304с
70. Филиппов А. П. Колебания деформируемых систем. 2 изд. Москва: Машиностроение, 1970. 736 с.
71. Что такое интернет. // Любознайки URL: <http://www.luboznaiki.ru/opredelenie/internet.html> (дата обращения: 06.05.2017).

Первичные данные по теплоемкости Pt.

1. Berg (1969) [10]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
2,637	0,02005	6,815	0,09294	14,342	0,6058
2,962	0,02322	7,04	0,09984	14,452	0,6187
3,147	0,0252	7,675	0,1209	15,358	0,7342
3,438	0,02844	7,969	0,1315	15,44	0,7454
3,7	0,03171	8,689	0,1612	16,299	0,8697
3,884	0,034	9,025	0,1669	16,579	0,9117
4,286	0,03971	9,763	0,2151	17,259	1,02
4,348	0,04054	10,178	0,2394	17,694	1,094
4,824	0,04812	10,959	0,2902	18,239	1,195
4,885	0,04929	11,29	0,3142	18,786	1,296
5,496	0,05688	12,137	0,3817	19,247	1,388
5,813	0,0607	12,346	0,4003	19,9	1,523
6,15	0,06765	13,268	0,4877	20,3	1,609
6,327	0,07546	13,436	0,5052		

2. Furukawa (1974) [22]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
0,00	0,0000	55,00	12,11	190,00	24,16
1,00	0,0067	60,00	13,34	195,00	24,28
2,00	0,0143	65,00	14,44	200,00	24,40
3,00	0,0237	70,00	15,43	205,00	24,51
4,00	0,0358	75,00	16,31	210,00	24,61
5,00	0,0515	80,00	17,10	215,00	24,71
6,00	0,0720	85,00	17,81	220,00	24,81
7,00	0,0986	90,00	18,45	225,00	24,90
8,00	0,1330	95,00	19,03	230,00	24,99
9,00	0,1750	100,00	19,55	235,00	25,07
10,00	0,2280	105,00	20,02	240,00	25,15
11,00	0,29	110,00	20,46	245,00	25,23
12,00	0,37	115,00	20,85	250,00	25,31
13,00	0,46	120,00	21,22	255,00	25,38
14,00	0,57	125,00	21,55	260,00	25,45
15,00	0,69	130,00	21,86	265,00	25,52
16,00	0,83	135,00	22,14	270,00	25,59
17,00	0,98	140,00	22,40	273,15	25,63
18,00	1,15	145,00	22,64	275,00	25,65
19,00	1,34	150,00	22,86	280,00	25,71
20,00	1,54	155,00	23,07	285,00	25,77
25,00	2,78	160,00	23,26	290,00	25,83
30,00	4,29	165,00	23,43	295,00	25,89
35,00	5,94	170,00	23,60	298,15	25,92
40,00	7,61	175,00	23,75	300,00	25,94
45,00	9,22	180,00	23,89		
50,00	10,73	185,00	24,00		

3. Казанцев (1975) [52]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
273,15	25,556	1273,15	28,34571
473,15	26,21929	1473,15	28,91145
673,15	26,78503	1673,15	29,39916
873,15	27,37029	1873,15	29,88687
1073,15	27,858		

4. Adrian (1975) [2]

T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
600	27,48888	1050	29,9156	1500	32,34232
650	27,78176	1100	30,16664	1550	32,67704
700	28,0328	1150	30,45952	1600	33,09544
750	28,32568	1200	30,71056	1650	33,55568
800	28,57672	1250	31,00344	1700	34,0996
850	28,82776	1300	31,25448	1750	34,76904
900	29,12064	1350	31,50552	1800	35,60584
950	29,37168	1400	31,7984	1850	36,56816
1000	29,66456	1450	32,09128		

5. Васильева (1980) [45]

T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
0	25,94617	500	28,48226	1000	30,82327
100	26,33634	600	28,87243	1100	31,40852
200	26,92159	700	29,45768	1200	31,79869
300	27,31176	800	29,84785	1300	32,38394
400	27,89701	900	30,4331	1400	32,77411

6. Arblaster (1994) [8]

T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
1	0,00669	16	0,828	90	18,425
2	0,0143	18	1,155	100	19,559
3	0,0237	20	1,55	120	21,245
4	0,0359	25	2,739	140	22,376
5	0,0518	30	4,323	160	23,185
6	0,0727	35	5,994	180	23,803
7	0,1	40	7,632	200	24,278
8	0,134	45	9,21	220	24,623
9	0,177	50	10,699	240	24,92
10	0,23	60	13,326	260	25,21
12	0,371	70	15,437	280	25,469
14	0,568	80	17,078	298,15	25,648

7. Abu-eishah (2004) [1]

T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹
0	0	271,4	26,4635	973,9	30,78541
11,7	1,038059	323,1	26,47688	1072,61	30,81095
21,01	3,110528	372,43	27,00716	1173,64	31,3546
30,24	6,735524	421,76	27,53744	1272,32	31,89765
44,15	10,87924	473,44	28,06833	1373,35	32,44131
62,71	16,0592	522,77	28,59861	1472,04	32,98436
76,67	19,1679	548,62	28,6053	1570,72	33,52741
104,78	21,24524	576,82	28,6126	1674,1	34,07168
142,26	23,84251	673,15	29,15504	1772,78	34,61473
182,14	25,40538	771,83	29,69809	1871,46	35,15778
233,79	26,45378	872,87	30,24175		

8. Abu-eishah (2004) [1]

T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹
273	26,11297916	800	28,672576	1350	31,343882
300	26,244116	850	28,915422	1400	31,586728
350	26,486962	900	29,158268	1450	31,829574
400	26,729808	950	29,401114	1500	32,07242
450	26,972654	1000	29,64396	1550	32,315266
500	27,2155	1050	29,886806	1600	32,558112
550	27,458346	1100	30,129652	1650	32,800958
600	27,701192	1150	30,372498	1700	33,043804
650	27,944038	1200	30,615344	1750	33,28665
700	28,186884	1250	30,85819	1800	33,529496
750	28,42973	1300	31,101036	1850	33,772342

9. Arblaster (2005) [7]

T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	С, Дж К⁻¹ моль⁻¹
298,15	25,648	900	29,036	1600	33,15
300	25,663	1000	29,531	1700	33,949
400	26,38	1100	30,04	1800	34,829
500	26,986	1200	30,575	1900	35,799
600	27,534	1300	31,144	2000	36,869
700	28,049	1400	31,757	2041,3	37,314
800	28,545	1500	32,422		

10. Бухмиров (2009) [44]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
273,15	25,556	273,15	27,37029	273,15	28,91145
273,15	26,21929	273,15	27,858	273,15	29,39916
273,15	26,78503	273,15	28,34571	273,15	29,88687

Приложение 2

Первичные данные по коэффициенту теплового расширения α_t .

1. Nix (1942) [28]

Т,К	$\alpha_v, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	Т,К	$\alpha_v, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	Т,К	$\alpha_v, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
0	0	55,73	13,66	206,11	25,66
5,34	0,00	58,78	14,42	213,74	25,78
9,16	0,06	60,31	14,83	219,85	25,90
10,69	0,18	64,12	15,71	226,72	26,02
14,50	0,53	68,70	16,70	234,35	26,14
19,08	1,11	72,52	17,34	242,75	26,25
22,90	1,87	76,34	17,98	250,38	26,37
24,43	2,28	80,15	18,63	258,78	26,43
25,19	2,51	86,26	19,44	266,41	26,55
26,72	2,98	91,60	20,09	275,57	26,67
29,01	3,62	97,71	20,85	282,44	26,79
31,30	4,32	103,82	21,37	292,37	26,85
35,11	5,90	110,69	21,96	301,53	26,91
37,40	6,78	116,79	22,37	309,92	26,97
38,93	7,53	127,48	23,07	318,32	27,03
40,46	8,23	135,88	23,48	330,53	27,10
41,22	8,64	141,98	23,78	340,46	27,10
42,75	9,34	149,62	24,07	348,09	27,16
44,27	9,93	155,73	24,36	364,89	27,28
45,80	10,57	162,60	24,60	377,10	27,34
47,33	11,04	169,47	24,78	385,50	27,35
48,85	11,39	177,86	25,01	395,42	27,41
49,62	11,85	187,02	25,25	400,76	27,41
51,15	12,38	193,13	25,37		
52,67	12,79	199,24	25,48		

2. Edwards (1951) [20]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
1100	34,2	1500	39,9	1900	45,3
1200	35,4	1600	41,1	2000	46,8
1300	36,9	1700	42,6		
1400	38,4	1800	44,1		

3. Казанцев (1975) [52]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
273,15	26,85	673,15	28,35	1273,15	30,45
373,15	27,3	873,15	28,95	1373,15	31,05
473,15	27,6	1073,15	29,7		

4. Новицкий (1975) [60]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
1	0,0603	80	18	200	25,5
2	0,1212	90	19,5	210	25,65
3	0,1845	100	20,4	220	25,8
10	0,24	110	21,15	230	25,95
15	0,87	120	21,9	240	26,1
20	1,5	130	22,5	250	26,25
25	3	140	23,1	260	26,4
30	4,5	150	23,55	273	26,4
40	7,8	160	24	280	26,7
50	11,4	170	24,45	293	26,7
60	14,1	180	24,9	300	26,7
70	16,2	190	25,2		

5. Гуляев (1986) [51]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
273,15	26,7	473,15	27,6	1073,15	29,7
373,15	27,3	873,15	29,1		

6. Edsinger (1986) [19]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
253,15	26,37	423,15	27,972	673,15	29,847
273,15	26,586	473,15	28,371	723,15	30,228
293,15	26,793	523,15	28,749	773,15	30,63
323,15	27,087	573,15	29,115	823,15	31,062
373,15	27,549	623,15	29,478		

7. Kaye&Laby [30]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
100	19,8	500	28,8	1100	33,3
200	25,5	800	30,9	1500	38,4
293	26,4				

8. Arblaster (1997) [6]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
0	0	150	23,79	900	31,41
10	0,213	160	24,21	1000	32,31
20	1,53	180	24,87	1100	33,30
30	4,35	200	25,38	1200	34,29
40	7,83	220	25,77	1300	35,31
50	11,07	240	26,1	1400	36,33
60	13,8	260	26,4	1500	37,44
70	15,96	280	26,67	1600	38,58
80	17,67	293,15	26,79	1700	39,93
90	19,11	300	26,85	1800	41,58
100	20,31	400	27,75	1900	43,74
110	21,3	500	28,44	2000	46,71
120	22,11	600	29,13	2041,3	48,21
130	22,77	700	29,82		
140	23,34	800	30,57		

9. Бухмиров (2009) [44]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
273,15	26,85	673,15	28,35	1273,15	30,45
373,15	27,3	873,15	28,95	1373,15	31,05
473,15	27,6	1073,15	29,7		

Усредненные данные по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения Pt.

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	a_v, 10⁻⁶ К⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	a_v, 10⁻⁶ К⁻¹
0	0,00	0,00	280	25,75	26,67
5	0,05	0,11	290	25,87	26,76
10	0,23	0,21	300	25,96	26,85
15	0,69	0,87	350	26,26	27,30
20	1,54	1,53	400	26,56	27,75
25	2,78	2,94	450	26,84	28,20
30	4,29	4,35	500	27,04	28,54
35	5,94	6,09	550	27,31	28,99
40	7,61	7,83	600	27,58	29,43
45	9,22	9,45	650	27,71	29,68
50	10,73	11,07	700	27,83	29,92
55	12,11	12,44	750	28,01	30,20
60	13,34	13,80	800	28,20	30,57
65	14,44	14,88	850	28,44	30,99
70	15,43	15,96	900	28,69	31,41
75	16,31	16,82	950	28,93	31,86
80	17,10	17,67	1000	29,18	32,31
85	17,81	18,39	1050	29,44	32,81
90	18,45	19,11	1100	29,69	33,30
95	19,03	19,71	1150	29,96	33,80
100	19,55	20,31	1200	30,23	34,29
110	20,46	21,30	1250	30,51	34,80
120	21,22	22,11	1300	30,79	35,31
130	21,86	22,77	1350	31,10	35,82
140	22,40	23,34	1400	31,41	36,33
150	22,86	23,79	1450	31,74	36,89
160	23,26	24,21	1500	32,07	37,44
170	23,60	24,54	1550	32,41	38,01
180	23,89	24,87	1600	32,75	38,58
190	24,16	25,13	1650	33,11	39,26
200	24,40	25,38	1700	33,46	39,93
210	24,61	25,58	1750	33,92	40,76
220	24,81	25,77	1800	34,38	41,58
230	24,99	25,94	1850	34,91	42,76
240	25,15	26,10	1900	35,45	43,80
250	25,31	26,25	1950	35,98	44,76
260	25,45	26,40	2000	36,52	45,72
270	25,59	26,54	2041	36,96	46,52

Первичные данные по теплоемкости Pd.

1. Jaeger (1930) [24]

T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
273,15	22,50	973,15	28,81	1673,15	31,87
373,15	23,60	1073,15	29,44	1773,15	32,04
473,15	24,63	1173,15	30,01	1793,15	32,07
573,15	25,60	1273,15	30,52	1803,15	31,97
673,15	26,50	1373,15	30,95	1810,15	31,97
773,15	27,34	1473,15	31,33		
873,15	28,10	1573,15	31,63		

2. Clusius (1946) [16]

T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
13,7	0,43	61,55	11,12	138,77	21,52
14,84	0,51	62,31	11,26	143,67	21,81
14,96	0,54	65,08	11,94	149,94	22,18
16,82	0,64	67,38	12,52	155,31	22,43
16,95	0,63	72,14	13,43	159,99	22,73
17,33	0,73	75,1	14,02	164,95	22,92
17,45	0,70	76,66	14,56	170,26	23,18
17,49	0,70	78,82	14,65	179,53	23,57
19,5	0,92	80,7	14,78	185,76	23,75
19,62	0,92	81,42	15,20	191,05	24,02
19,94	0,99	83,61	15,46	196,69	24,03
20,37	1,05	84,43	15,51	201,18	24,01
22,51	1,31	85,34	15,74	201,87	24,12
22,69	1,34	88,67	16,26	205,34	24,35
24,03	1,55	89,77	16,42	206,95	24,36
25,32	1,80	92,38	16,81	210,52	24,64
25,92	1,92	93,71	16,73	215,78	24,67
26,23	2,01	95,95	17,28	222,09	24,74
27,83	2,32	97,35	17,64	226,04	24,92
33,2	3,58	101,63	18,04	230,15	24,98
38,57	5,02	105,82	18,56	237,31	24,99
41,88	5,89	110,82	19,56	242,16	25,12
44,59	6,80	115,53	19,65	249,17	25,29
47,9	7,64	120,16	20,05	253,02	25,44
50,07	8,47	124,73	20,41	258,67	25,52
57,5	10,10	129,18	20,81	263,68	25,59
57,92	10,22	134,49	21,22	268,44	25,66

3. Boerstoei (1971) [15]

T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
0	0	11	0,24	22	1,27
1	0,01	12	0,29	23	1,43
2	0,02	13	0,35	24	1,59
3	0,03	14	0,42	25	1,77
4	0,04	15	0,49	26	1,96
5	0,06	16	0,57	27	2,16
6	0,08	17	0,67	28	2,37
7	0,10	18	0,77	29	2,58
8	0,13	19	0,88	30	2,79
9	0,16	20	1,00		
10	0,20	21	1,13		

4. Furukawa (1974) [22]

T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
0	0	55	9,47	190	23,8
1	0,01	60	10,73	195	23,96
2	0,02	65	11,90	200	24,11
3	0,03	70	12,98	205	24,26
4	0,04	75	13,97	210	24,39
5	0,06	80	14,88	215	24,52
6	0,08	85	15,71	220	24,64
7	0,10	90	16,47	225	24,76
8	0,12	95	17,17	230	24,87
9	0,16	100	17,82	235	24,97
10	0,19	105	18,41	240	25,07
11	0,24	110	18,96	245	25,16
12	0,29	115	19,46	250	25,25
13	0,35	120	19,93	255	25,33
14	0,42	125	20,36	260	25,41
15	0,50	130	20,76	265	25,48
16	0,58	135	21,15	270	25,55
17	0,68	140	21,47	273,15	25,59
18	0,78	145	21,78	275	25,62
19	0,89	150	22,07	280	25,68
20	1,02	155	22,34	285	25,74
25	1,79	160	22,59	290	25,8
30	2,82	165	22,83	295	25,86
35	4,04	170	23,05	298,15	25,81
40	5,38	175	23,25	300	25,91
45	6,76	180	23,44		
50	8,14	185	23,63		

5. Григорьева (1991) [50]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
20	1,02	150	22,18	600	27,97
40	5,57	250	25,50	1000	30,11
80	14,14	400	26,90	1500	32,90

6. Abu-eishah (2004) [1]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
0,92	0,00	157,11	21,35	600,00	27,27
3,68	0,49	162,63	21,83	650,00	27,66
8,27	0,73	169,07	22,07	700,00	28,04
13,79	0,96	175,50	22,55	750,00	28,43
19,31	1,69	181,03	22,55	800,00	28,81
24,82	2,42	188,39	22,78	850,00	29,20
29,41	3,15	193,91	23,02	900,00	29,59
34,92	4,36	199,43	23,26	950,00	29,97
40,42	5,82	206,79	23,50	1000,00	30,36
45,93	7,04	212,31	23,49	1050,00	30,74
51,43	8,26	218,75	23,73	1100,00	31,13
56,94	9,47	225,20	23,73	1150,00	31,51
62,44	10,69	230,72	23,72	1200,00	31,90
67,95	11,90	237,17	23,71	1250,00	32,28
74,38	13,12	242,69	23,95	1300,00	32,67
79,89	14,09	247,29	24,19	1350,00	33,05
86,32	15,06	251,89	24,19	1400,00	33,44
91,82	16,03	256,49	24,19	1450,00	33,82
98,26	16,76	262,02	24,18	1500,00	34,21
105,61	17,49	265,70	24,18	1550,00	34,59
110,20	18,21	270,30	24,17	1600,00	34,98
115,72	18,70	273,00	24,75	1650,00	35,36
121,24	19,18	300,00	24,96	1700,00	35,75
127,67	19,66	350,00	25,35	1750,00	36,13
133,19	19,90	400,00	25,73	1800,00	36,52
137,79	20,39	450,00	26,12	1822,00	36,69
144,23	20,63	500,00	26,50		
150,67	21,11	550,00	26,89		

7. Erhan (2016) [21]

T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹
0,00	0,00	127,59	20,21	883,57	26,86
9,57	0,17	140,35	20,80	937,80	27,03
19,14	0,51	156,30	21,64	976,08	27,12
22,33	0,76	175,44	22,48	1004,78	27,20
22,33	1,18	194,58	22,99	1030,30	27,28
25,52	1,68	213,72	23,24	1074,96	27,37
28,71	2,27	242,42	23,83	1100,48	27,45
31,90	2,78	271,13	24,08	1132,38	27,54
35,09	3,45	303,03	24,34	1167,46	27,62
35,09	3,96	328,55	24,51	1199,36	27,71
38,28	4,80	347,69	24,67	1244,02	27,79
41,47	5,64	373,21	24,84	1279,11	27,87
44,66	6,48	401,91	25,09	1320,57	28,04
47,85	7,49	430,62	25,26	1355,66	28,13
51,04	8,59	462,52	25,43	1435,41	28,38
57,42	9,77	494,42	25,60	1492,82	28,55
60,61	10,44	529,51	25,77	1537,48	28,63
63,80	11,45	567,78	25,85	1566,19	28,72
70,18	12,72	606,06	26,02	1601,28	28,80
73,37	13,64	637,96	26,11	1639,55	28,97
82,93	15,41	669,86	26,19	1671,45	29,05
86,12	16,08	717,70	26,36	1709,73	29,22
92,50	17,01	752,79	26,53	1757,58	29,39
98,88	17,60	784,69	26,61	1786,28	29,47
108,45	18,61	819,78	26,69	1811,80	29,56

Приложение 5

Первичные данные по коэффициенту теплового расширения α_d .

1. KnowledgeDoor [25]

T, K	$\alpha_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha_v, 10^{-6} K^{-1}$
3,00	0,04	12,00	0,38	28,00	3,15
4,00	0,06	15,00	0,64	30,00	3,72
5,00	0,08	18,00	0,99	65,00	15,69
6,00	0,10	20,00	1,31	75,00	18,63
8,00	0,17	22,00	1,68	85,00	21,00
10,00	0,26	25,00	2,36	283	35,1

2. Nix (1942) [28]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
0,00	0,00	69,80	16,89	173,00	31,20
3,95	-0,04	71,90	17,49	177,00	31,50
4,46	-0,06	74,10	18,09	181,00	31,80
9,04	-0,06	76,10	18,72	186,00	32,10
13,50	0,06	78,20	19,32	190,00	32,10
17,50	0,36	80,50	19,92	194,00	32,40
20,70	0,81	82,80	20,49	199,00	32,70
23,50	1,35	85,30	21,06	203,00	32,70
26,00	1,93	87,90	21,63	207,00	33,00
28,40	2,51	90,40	22,20	212,00	33,00
30,60	3,12	92,90	22,77	216,00	33,30
32,70	3,72	95,60	23,34	220,00	33,30
34,70	4,32	98,50	23,88	225,00	33,60
36,60	4,98	102,00	24,39	229,00	33,60
38,50	5,61	104,00	24,90	234,00	33,90
40,40	6,21	108,00	25,41	238,00	33,90
42,20	6,84	111,00	25,86	242,00	33,90
43,90	7,47	114,00	26,31	247,00	33,90
45,80	8,13	118,00	26,76	252,00	34,20
47,70	8,76	121,00	27,18	256,00	34,20
49,40	9,39	125,00	27,60	260,00	34,20
51,00	10,02	128,00	27,99	265,00	34,50
52,50	10,68	132,00	28,38	269,00	34,50
53,80	11,34	136,00	28,77	274,00	34,50
55,00	11,94	140,00	29,13	278,00	34,80
56,60	12,51	144,00	29,46	283,00	34,80
58,50	13,11	148,00	29,76	287,00	34,80
60,40	13,74	152,00	30,00	292,00	34,80
62,30	14,37	156,00	30,30	296,00	34,80
64,00	15,03	160,00	30,60	300,00	35,10
65,80	15,66	164,00	30,90		
67,70	16,29	169,00	31,20		

3. Dutta (1963) [18]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
298,15	35,22	888,15	47,70	1151,15	53,28
618,15	41,91	973,15	49,50		
798,15	45,81	1058,15	51,30		

4. Kaye&Laby [30]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
100	24	293	35,4	800	43,5
200	32,1	500	39,6	1100	48,9

5. Григорьева (1991) [50]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
4	1,5	200	32,52	550	41,7
30	3,36	300	35,25	800	45,9
50	10,71	400	37,44	1100	52,2
100	23,85	500	39,6		

6. Anthony (2006) [3]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
50	10,5	400	37,8	800	43,5
100	24	500	39,6	900	45
200	32,1	600	40,8	1000	46,8
293	35,4	700	42,3		

7. Arblaster (2012) [5]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
0	0,00	160	30,09	400	37,89
10	0,26	170	30,72	500	39,72
20	1,31	180	31,26	600	41,28
30	3,69	190	31,77	700	42,72
40	7,14	200	32,22	800	44,04
50	10,89	210	32,67	900	45,30
60	14,28	220	33,06	1000	46,50
70	17,28	230	33,42	1100	47,64
80	19,89	240	33,78	1200	48,72
90	22,08	250	34,11	1300	49,74
100	23,94	260	34,41	1400	50,73
110	25,41	270	34,68	1500	51,66
120	26,64	280	34,95	1600	52,56
130	27,69	290	35,22	1700	53,40
140	28,59	293,15	35,31	1800	54,18
150	29,40	300	35,49	1828	54,39

Усредненные данные по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения Pd.

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	a_v, 10⁻⁶ К⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	a_v, 10⁻⁶ К⁻¹
0	0	0	260	24,51	34,41
5	0,06	0,13	270	24,61	34,68
10	0,19	0,26	280	24,70	34,95
15	0,50	0,78	290	24,84	35,22
20	1,02	1,31	300	24,98	35,49
25	1,79	2,50	350	25,49	36,69
30	2,82	3,69	400	25,99	37,89
35	3,90	5,42	450	26,45	38,81
40	5,38	7,14	500	26,90	39,72
45	6,90	9,02	550	27,23	40,50
50	8,14	10,89	600	27,56	41,28
55	9,47	12,59	650	27,88	42,00
60	10,73	14,28	700	28,20	42,72
65	11,90	15,78	750	28,51	43,38
70	12,98	17,28	800	28,81	44,04
75	13,97	18,59	850	29,07	44,67
80	14,88	19,89	900	29,33	45,30
85	15,71	20,99	950	29,61	45,90
90	16,47	22,08	1000	29,89	46,50
95	17,21	23,01	1050	30,15	47,07
100	17,85	23,94	1100	30,41	47,64
110	19,10	25,41	1150	30,68	48,18
120	19,90	26,60	1200	30,95	48,72
130	20,80	27,69	1250	31,18	49,23
140	21,44	28,59	1300	31,41	49,74
150	21,97	29,40	1350	31,64	50,24
160	22,47	30,09	1400	31,88	50,73
170	22,90	30,72	1450	32,09	51,20
180	23,10	31,26	1500	32,31	51,66
190	23,30	31,77	1550	32,51	52,11
200	23,50	32,22	1600	32,71	52,56
210	23,70	32,67	1650	32,88	52,98
220	23,90	33,06	1700	33,05	53,40
230	24,05	33,42	1750	33,23	53,79
240	24,21	33,78	1800	33,42	54,18
250	24,36	34,11	1828	33,52	54,39

Первичные данные по теплоемкости Rh.

1. Jaeger (1932) [23]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
273,43	24,64	773,43	28,76	1276,92	33,34
371,33	25,18	874,83	29,84	1374,83	33,73
472,73	25,88	972,73	30,93	1476,22	33,96
574,13	26,74	1070,63	31,86	1574,13	33,81
675,52	27,75	1172,03	32,64		

2. Corruccini (1960) [17]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
1	0,0048	30	1,06	160	20,2
2	0,0097	40	2,66	180	21,2
3	0,0147	50	4,89	200	22
4	0,0201	60	7,24	220	22,6
6	0,032	70	9,4	240	23,2
8	0,047	80	11,4	260	23,6
10	0,065	90	13,2	280	24
15	0,135	100	14,7	300	24,3
20	0,271	120	17,1		
25	0,561	140	18,9		

3. Головин (1964) [49]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
1101,94	32,72	1524,01	36,53	1909,80	40,12
1140,33	33,02	1570,89	37,00	1960,97	40,54
1180,83	33,37	1615,65	37,42	2012,12	41,01
1232,00	33,79	1675,34	37,94	2059,02	41,44
1287,43	34,26	1717,96	38,36	2093,13	41,74
1349,25	34,82	1764,87	38,75	2146,42	42,21
1404,67	35,33	1805,36	39,13	2189,05	42,59
1468,60	35,97	1854,38	39,60		

4. Филиппов (1970) [70]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
1500,70	33,26	1801,40	34,50	2102,10	36,06
1602,10	33,65	1902,80	35,05	2203,50	36,52
1700,00	34,04	2004,20	35,51		

5. Furukawa (1974) [22]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
0	0	55	6,25	190	22,23
1	0,00	60	7,47	195	22,43
2	0,01	65	8,63	200	22,62
3	0,14	70	9,73	205	22,80
4	0,02	75	10,78	210	22,97
5	0,03	80	11,77	215	23,14
6	0,03	85	12,70	220	23,29
7	0,04	90	13,56	225	23,44
8	0,45	95	14,37	230	23,58
9	0,53	100	15,11	235	23,71
10	0,63	105	15,80	240	23,84
11	0,74	110	16,44	245	23,96
12	0,09	115	17,03	250	24,07
13	0,10	120	17,58	255	24,10
14	0,12	125	18,09	260	24,28
15	0,14	130	18,55	265	24,38
16	0,16	135	18,99	270	24,47
17	0,18	140	19,39	273,15	24,52
18	0,21	145	19,77	275	24,55
19	0,25	150	20,12	280	24,64
20	0,28	155	20,45	285	24,71
25	0,58	160	20,75	290	24,79
30	1,09	165	21,04	295	24,86
35	1,81	170	21,31	298,15	24,90
40	2,74	175	21,56	300	24,93
45	3,84	180	21,80		
50	5,04	185	22,02		

6. Казанцев (1975) [52]

T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹	T, К	C, Дж К⁻¹ моль⁻¹
273,15	24,37	873,15	27,13	1473,15	29,6
473,15	25,33	1073,15	27,97	1673,15	30,35
673,15	26,25	1273,15	28,81		

7. Раманаускас (1986) [66]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ₁ ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
297,90	24,25	1481,43	35,93	2028,79	42,62
399,30	25,57	1517,66	36,27	2045,76	43,09
497,20	26,58	1564,57	36,66	2058,48	43,47
598,60	27,51	1588,03	36,83	2069,06	43,85
696,50	28,37	1622,14	37,13	2081,78	44,24
797,90	29,22	1658,37	37,47	2088,12	44,49
899,30	30,16	1692,48	37,77	2098,70	44,87
1000,70	31,01	1713,79	37,98	2111,38	45,38
1101,96	32,68	1747,88	38,32	2119,84	45,72
1121,15	32,81	1786,23	38,75	2126,16	46,06
1146,75	32,98	1830,97	39,26	2138,82	46,65
1180,86	33,28	1867,17	39,73	2147,26	47,08
1210,70	33,54	1896,99	40,07	2155,68	47,54
1251,21	33,88	1916,14	40,37	2164,11	47,97
1298,10	34,31	1954,43	41,01	2200,00	48,48
1345,01	34,69	1992,70	41,73	2238,46	51,12
1391,90	35,12	2003,32	41,99		
1440,92	35,59	2016,05	42,33		

8. Глазков (1988) [47]

Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ₁ ⁻¹ моль ⁻¹	Т,К	С, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
1101,93	32,77	1555,95	36,91	1885,92	41,51
1123,27	32,90	1575,13	37,12	1900,80	41,81
1153,11	33,15	1592,17	37,34	1911,43	42,02
1185,08	33,45	1624,11	37,72	1924,19	42,23
1217,07	33,71	1641,15	37,93	1934,81	42,49
1257,56	34,09	1656,05	38,15	1943,30	42,70
1289,54	34,35	1690,11	38,62	1958,17	43,00
1315,13	34,56	1719,94	38,96	1966,67	43,21
1342,84	34,82	1745,49	39,30	1979,42	43,47
1376,95	35,12	1785,93	39,89	1990,02	43,76
1411,04	35,46	1807,22	40,19	2000,60	44,14
1440,89	35,72	1822,12	40,40	2102,10	46,10
1479,25	36,10	1832,75	40,57	2200,00	49,19
1504,83	36,31	1845,52	40,79		
1532,52	36,65	1862,54	41,04		

9. Arblaster (1995) [9]

T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹
298,5	24,90	1000	32,32	1800	38,75
300	24,92	1100	33,19	1900	40,30
400	26,02	1200	33,96	2000	42,37
500	27,05	1300	34,65	2100	45,13
600	28,12	1400	35,30	2200	48,74
700	29,23	1500	35,96	2236	50,29
800	30,32	1600	36,69		
900	31,36	1700	37,59		

10. Paradis (2003) [29]

T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹	T, K	C, Дж K⁻¹ моль⁻¹
1853,85	30,70	2056,64	31,01	2255,94	31,24
1955,24	30,85	2158,04	31,17		

Приложение 8

Первичные данные по коэффициенту теплового расширения Rh.

11. KnowledgeDoor [26]

T, K	a_v, 10⁻⁶ K⁻¹	T, K	a_v, 10⁻⁶ K⁻¹	T, K	a_v, 10⁻⁶ K⁻¹
3	0,02	15	0,14	57,5	6,69
4	0,03	18	0,20	65	8,31
5	0,03	20	0,27	75	10,50
6	0,04	22	0,36	85	12,54
8	0,05	25	0,54	283	25,35
10	0,07	28	0,80		
12	0,93	30	1,01		

12. Lamont (1930) [27]

T, K	a_v, 10⁻⁶ K⁻¹	T, K	a_v, 10⁻⁶ K⁻¹	T, K	a_v, 10⁻⁶ K⁻¹
323,15	24,3	473,15	25,5	673,15	27,9
373,15	24,9	573,15	26,7	773,15	28,8

13. Головин (1964) [49]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
1124,37	37,69	1348,68	41,46	1602,15	45,79
1140,84	37,97	1367,69	41,80	1609,75	45,91
1150,98	38,14	1390,51	42,19	1619,89	46,08
1158,58	38,25	1404,45	42,42	1628,77	46,24
1168,72	38,42	1417,12	42,64	1642,71	46,47
1181,40	38,64	1443,73	43,09	1657,92	46,75
1189,00	38,76	1455,14	43,26	1670,59	46,98
1197,87	38,92	1472,88	43,60	1681,99	47,15
1208,01	39,09	1485,56	43,82	1692,13	47,31
1220,68	39,32	1503,30	44,11	1704,81	47,54
1234,62	39,54	1518,51	44,39	1718,75	47,77
1244,76	39,71	1536,25	44,67	1725,08	47,88
1254,90	39,88	1559,06	45,06	1741,56	48,16
1287,85	40,45	1569,20	45,23	1754,23	48,38
1308,13	40,78	1581,87	45,46	1771,97	48,67
1324,60	41,06	1592,01	45,63		

14. Казанцев (1975) [52]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
273,15	23,55	273,15	30,42	273,15	34,86
273,15	26,13	273,15	32,13	273,15	35,82
273,15	28,38	273,15	33,63	273,15	36,21

15. Kaye&Laby [30]

T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
100	15,00	500	27,9	1500	44,40
200	21,60	800	32,40		
293	24,60	1100	37,50		

16. Глазков (1988) [47]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
1152,16	36,85	1342,19	39,10	1520,86	41,86
1173,69	37,07	1353,59	39,27	1536,07	42,09
1193,96	37,24	1368,80	39,50	1546,21	42,26
1210,43	37,47	1382,73	39,67	1557,61	42,48
1229,43	37,69	1396,67	39,89	1570,29	42,71
1248,43	37,86	1413,14	40,12	1581,69	42,88
1254,77	37,98	1425,82	40,34	1595,63	43,05
1267,44	38,14	1439,76	40,57	1604,51	43,27
1280,10	38,26	1454,96	40,74	1620,99	43,61
1292,77	38,43	1465,10	40,91	1632,39	43,83
1302,91	38,60	1476,50	41,08	1645,07	44,06
1315,58	38,71	1485,38	41,24	1652,67	44,23
1325,72	38,88	1495,51	41,41		
1333,32	38,99	1505,65	41,58		

17. Arblaster (1997) [4]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
0	0	150	20,13	900	32,58
10	0,069	160	20,82	1000	33,93
20	0,273	180	21,96	1100	35,37
30	1,02	200	22,83	1200	36,93
40	2,58	220	23,58	1300	38,61
50	4,83	240	24,21	1400	40,44
60	7,23	260	24,72	1500	42,42
70	9,48	280	25,14	1600	44,58
80	11,55	293,15	25,38	1700	46,92
90	13,35	300	25,44	1800	49,5
100	14,94	400	26,61	1900	52,26
110	16,29	500	27,75	2000	55,29
120	17,49	600	28,92	2100	58,56
130	18,48	700	30,09	2200	62,07
140	19,38	800	31,29	2236	63,42

18. Бухмиров (2009) [44]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
273,15	23,55	873,15	30,42	1473,15	34,86
473,15	26,13	1073,15	32,13	1673,15	35,82
673,15	28,38	1273,15	33,63	1773,15	36,21

19. Arblaster (1995) [9]

T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$	T,K	$a_v, 10^{-6} K^{-1}$
298,5	24,90	1000	32,32	1800	38,75
300	24,92	1100	33,19	1900	40,30
400	26,02	1200	33,96	2000	42,37
500	27,05	1300	34,65	2100	45,13
600	28,12	1400	35,30	2200	48,74
700	29,23	1500	35,96	2236	50,29
800	30,32	1600	36,69		
900	31,36	1700	37,59		

Усредненные данные по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения Rh.

T, К	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	a _v , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T, К	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	a _v , 10 ⁻⁶ К ⁻¹
0	0	0	300	24,92	25,44
5	0,03	0,03	350	25,47	26,03
10	0,63	0,07	400	26,02	26,61
15	0,14	0,17	450	26,54	27,18
20	0,28	0,27	500	27,05	27,75
25	0,58	0,65	550	27,59	28,34
30	1,09	1,02	600	28,12	28,92
35	1,81	1,80	650	28,68	29,51
40	2,74	2,58	700	29,23	30,09
45	3,84	3,71	750	29,77	30,69
50	5,04	4,83	800	30,32	31,29
55	6,25	6,03	850	30,84	31,94
60	7,47	7,23	900	31,36	32,58
65	8,63	8,36	950	31,84	33,26
70	9,73	9,48	1000	32,32	33,93
75	10,78	10,52	1050	32,76	34,65
80	11,77	11,55	1100	33,19	35,37
85	12,70	12,45	1150	33,57	36,15
90	13,56	13,35	1200	33,96	36,93
95	14,37	14,15	1250	34,31	37,77
100	15,11	14,94	1300	34,65	38,61
110	16,44	16,29	1350	34,98	39,53
120	17,58	17,49	1400	35,30	40,44
130	18,55	18,48	1450	35,63	41,43
140	19,39	19,38	1500	35,96	42,42
150	20,12	20,13	1550	36,32	43,50
160	20,75	20,82	1600	36,69	44,58
170	21,31	21,39	1650	37,09	45,75
180	21,80	21,96	1700	37,49	46,92
190	22,23	22,40	1750	37,97	48,21
200	22,62	22,83	1800	38,45	49,50
210	22,97	23,21	1850	39,03	50,88
220	23,29	23,58	1900	39,60	52,26
230	23,58	23,90	1950	40,12	53,78
240	23,84	24,21	2000	40,54	55,29
250	24,07	24,47	2050	41,01	56,93
260	24,28	24,72	2100	41,44	58,56
270	24,47	24,93	2150	41,99	60,32
280	24,64	25,14	2200	42,41	62,07
290	24,79	25,29	2236	42,89	63,42

